Journal für praktische Chemie

N. F. Band 155, Heft 10—12 4. Juni 1940

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Konstitution von Salepmannan

246. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1])

Von **E. Husemann**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 18. März 1940)

I. Allgemeiner Teil

1. Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Konstitution bei Polysacchariden

In Orchideenknollen (tubera salep) ist zu etwa 30% ein Polysaccharid enthalten, das nach bisherigen Untersuchungen[2]) als einzigen Zucker Mannose enthält. Diese in der Literatur als „Salepmannan" bezeichnete Substanz ist zum Unterschied von den schwer löslichen Steinnußmannanen in Wasser leicht löslich. Gerade diese Eigenschaft ließ ihre Konstitutionsaufklärung wünschenswert erscheinen im Zusammenhang mit früheren Arbeiten über Polysaccharide, bei denen sich ergeben hatte, daß die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen, insbesondere die Löslichkeitsverhältnisse, weniger von der Art der am Aufbau beteiligten Zucker abhängen als vom Gesamtbauprinzip der Substanz. So ließ sich am Beispiel von Cellulose[3]), Stärke[4]) und Glykogen[5]), die alle drei nur aus Glucose

[1]) 245. Mitt. vorstehend.

[2]) Gans u. Tollens, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2150 (1888); Pringsheim u. Liss, Liebigs Ann. Chem. **460**, 32 (1927).

[3]) Sponsler u. Dore, Colloid Symposium Monograph **4**, 174 (1926).

[4]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[5]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

bestehen, zeigen, daß in der faserigen schwer löslichen Cellulose die einzelnen Zucker in unverzweigter Kette aneinandergereiht sind, während das pulvrige Aussehen und die leichtere Löslichkeit von Stärke und Glykogen auf dem Vorhandensein stark verzweigter Moleküle beruhen. Diese Vorstellungen wurden bei der Untersuchung des Arabogalaktans aus Lärchenholz[1]) bestätigt. Es ergab sich, daß die leichte Wasserlöslichkeit dieses Polysaccharides auf einer dem Glykogen ähnlichen Struktur beruht. Bei der Aufklärung derartiger Zusammenhänge muß allerdings in jedem Fall geprüft werden, ob wirklich reine Polysaccharide ohne „Fremdgruppen" vorliegen; so verdankt z. B. das celluloseähnlich gebaute Fichten-mannan[1]) seine Wasserlöslichkeit sehr wahrscheinlich dem hohen Gehalt an Methoxylgruppen. Man muß annehmen, daß durch derartige Fremdgruppen die Kohäsionskräfte zwischen den einzelnen Kettenmolekülen vermindert werden und diese dann leichter durch Lösungsmittel voneinander getrennt werden können.

2. Frühere Untersuchungen über das Salepmannan

Nachdem von Gans und Tollens sowie Pringsheim und Liss[2]) im Salepmannan als einziger Zucker Mannose nachgewiesen wurde, beschäftigten sich Pringsheim und Genin[3]) insbesondere mit dem fermentativen Abbau des Polysaccharides durch Gerstenmalz. Sie isolierten eine Mannobiose, deren Konstitution jedoch nicht aufgeklärt wurde. Klages und Niemann[4]) erhielten bei der Hydrolyse von Methylmannan 2,3,6-Trimethylmannose und schlossen daraus, daß die Verknüpfung der Zucker in 1—4-Stellung erfolgt. Der negative Drehwert von -44^0 läßt vermuten, daß β-glucosidische Bindung vorliegt. Bei der hydrolytischen Spaltung des Methyläthers, wie sie von Haworth und Machemer[5]) zur Molekulargewichtsbestimmung von Cellulose ausgearbeitet wurde, isolierten Klages und Niemann[4])

---

[1]) E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **155**, 45 (1940).

[2]) Vgl. Anm. 2 auf S. 241.

[3]) H. Pringsheim u. A. Genin, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **140**, 301 (1924).

[4]) E. Klages u. R. Niemann, Liebigs Ann. Chem. **523**, 224 (1936).

[5]) W. N. Haworth u. H. Machemer, J. chem. Soc. London **1932**, 1270.

1,7% Tetramethylmannose und berechneten aus diesem Endgruppengehalt einen Polymerisationsgrad von 70—80. Aus Viscositätsmessungen ergaben sich nach dem Staudingerschen Viscositätsgesetz[1])

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P \quad (1)$$

[2])

Werte von 30—60 unter Verwendung der von Staudinger und Husemann[3]) an Stärken gefundenen K_m-Konstante von 1.10^{-4}; die Wahl des K_m-Wertes erfolgte auf Grund der Annahme, daß die Mannanmoleküle ebenso wie die der Stärke verzweigt seien. Kryoskopische Messungen am Methyläther ergaben einen Polymerisationsgrad von 20; allerdings ist diese Angabe ein Mindestwert, da keinerlei Fraktionierungen vorgenommen wurden. Abgesehen davon werden bei kryoskopischen Messungen an Polysacchariden und ihren Derivaten häufig anormal hohe Depressionen gefunden[4]), so daß die nach dieser Methode gefundenen Werte einer Nachprüfung bedürfen.

Aus der Arbeit von Klages und Niemann lassen sich keine Schlüsse auf die Größe und Gestalt der Mannanmoleküle ziehen, da beide zur Molekulargewichtsbestimmung verwendeten Methoden, Endgruppenbestimmungen[5]) und kryoskopische Messungen, nur unter bestimmten Voraussetzungen richtige Werte ergeben; außerdem wurde nicht beachtet, daß das Salepmannan bei der Isolierung fermentativ gespalten wird (vgl. S. 248), so daß stark abgebaute Produkte zu den Untersuchungen verwendet wurden.

3. Ziel und Ergebnisse der Untersuchung des Salepmannan

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, das Salepmannan auf möglichst schonende Art zu isolieren und die

[1]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer, 1932, S. 41.

[2]) η_{sp} = spez. Viscosität $\eta_{rel} - 1$, c = Konz. in g/Liter, K_m = Konstante, P = Polymerisationsgrad.

[3]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[4]) Vgl. z. B. K. Hess und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **448**, 99 (1926); H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 819 (1936).

[5]) H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 145 (1937); E. Husemann, Papierfabrikant **36**, 559 (1938).

Größe und Gestalt seiner Moleküle zu bestimmen, um wie bei früher untersuchten Polysacchariden[1]) die Zusammenhänge zwischen der Konstitution und den physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Löslichkeit, aufzuklären.

Außerdem sollte die Frage untersucht werden, ob das native Salepmannan aus Molekülen einheitlicher Größe besteht wie die Xylane[2]) oder polymolekular ist.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchung zusammenfassend geschildert; die präparativen Angaben und die Meßresultate sind im speziellen Teil enthalten.

a) Der makromolekulare Aufbau der Salepmannane. Zur Beantwortung der Frage, ob in den Lösungen von Mannanen Einzelmoleküle oder Micellen vorliegen, wurde eine durch enzymatischen Abbau erhaltene polymerhomologe Reihe von Mannanen in die Nitrate übergeführt und die Molekulargewichte sämtlicher Substanzen durch osmotische Messungen bestimmt.

Tabelle 1

Polymeranaloge Umsetzungen an Salepmannanen

Polymerisationsgrade der	
Mannane	Mannannitrate
1340	1220
1040	930
800	720
164	167

Wie aus der Tab. 1 zu ersehen ist, stimmen die Polymerisationsgrade vor und nach der Nitrierung nahezu überein, d. h. die Umsetzungen sind polymeranalog verlaufen[3]). Damit ist der Beweis erbracht, daß die Salepmannane ebenso wie Cellulosederivate[4]), Stärken und Glykogene[5]) makromolekular

[1]) Vgl. S. 241, Anm. 3, 4 und 5.

[2]) E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **155**, 13 (1940).

[3]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 3132 (1929).

[4]) Vgl. z. B. H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

[5]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937); **530**, 1 (1937).

gebaut sind. Der Beweis ist in diesem Fall besonders eindeutig, da ebenso wie bei Stärken und Glykogenen sämtliche Molekulargewichte auf osmotischem Wege bestimmt werden konnten, während bei der Cellulose Viscositätsmessungen herangezogen werden müssen.

b) Die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes bei Salepmannanen und Nitraten. Aus Viscositätsmessungen und den osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden wurden die K_m-Konstanten des Staudingerschen Viscositätsgesetzes (1) berechnet.

Tabelle 2

K_m-Konstanten von Salepmannanen

Substanz	$\overline{P}$	Lösungsmittel	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$	Lösungsmittel	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$
Mannan I	1340	Schweizers Reagens	0,60	4,5	Wasser	2,1	15,7
Mannan II	1040	„	0,45	4,3	„	1,5	14,4
Mannan III	800	„	0,33	4,1	„	1,1	13,8
Mannan IV	164	„	0,10	6,1	„	0,25	15,3

Tabelle 3

K_m-Konstanten von Salepmannannitraten

P	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$
1550 [1])	1,40	9,0
1220	1,10	9,0
1110 [1])	0,96	8,7
930	0,87	9,3
720	0,60	8,4
200 [1])	0,18	8,9
167	0,15	9,0
83 [1])	0,064	7,7
46 [1])	0,038	8,3

Die in den Tab. 2 und 3 zusammengestellten Werte zeigen, daß in einem Bereich der Polymerisationsgrade von 46 bis 1550 das Viscositätsgesetz gilt [2]). Alle untersuchten Mannane müssen also gleich gebaut sein.

[1]) Die Präparate sind fraktioniert.

[2]) Eine Reihe von synthetischen Hochpolymeren zeigt zum Unterschied von diesen Polysacchariden erhebliche Abweichungen; vgl. Diss. Warth, Freiburg/Br., 1938; H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

Auffallend ist die hohe Konstante der Salepmannane in Wasser. Da aus den osmotischen Messungen die Bildung von Assoziationsprodukten auszuschließen ist und Ioneneffekte ebenfalls nicht vorliegen können, muß eine besonders starke Solvatation angenommen werden, die etwa derjenigen von Cellulosen in Phosphorsäure entspricht[1]).

c) Die Gestalt der Mannanmoleküle. Die Größe der K_m-Konstanten ist ein Maß für die Moleküllänge. Um Aufschluß über die Gestalt der Salepmannanmoleküle zu bekommen, wurden deshalb die hier erhaltenen Werte mit den bei Cellulosen und Fichtenmannan gemessenen Konstanten verglichen. (Vgl. Tab. 4.)

Tabelle 4

Vergleich der K_m-Konstanten von Salepmannan, Fichtenmannan und Cellulose

Substanz	Lösungsmittel	$K_m \cdot 10^4$
Salepmannan . . .	Schweizers Reagens	4,4
Fichtenmannan . .	„ „	4,4
Cellulose	„ „	5,0
Salepmannan . . .	Wasser	15,3
Fichtenmannan . .	„	7,3
Salepmannannitrat	Aceton	8,8
Cellulosenitrat . .	„	10—11

Aus der annähernden Übereinstimmung der Konstanten läßt sich schließen, daß alle drei Substanzen gleiche Molekülformen besitzen müssen. Da für die Cellulose eine langgestreckte, unverzweigte Struktur nachgewiesen wurde[2]), müssen auch die Mannane ähnlich gebaut sein.

d) Die Polymolekularität[3]) von Salepmannan. Die Untersuchung des Salepmannans auf die Frage, ob es aus Molekülen einheitlicher Größe besteht oder polymolekular ist, erfolgte durch fraktionierte Fällung des unabgebauten Mannannitrates nachdem es gelungen war, das in den Salepknollen

[1]) A. af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 549 (1936).

[2]) Sponsler u. Dore, Colloid Symposium Monograph **4**, 174 (1926).

[3]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926); G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **44**, 102 (1938).

befindliche mannanspaltende Ferment zu inaktivieren und so das Polysaccharid nativ zu gewinnen. Die Fraktionierung lieferte das Resultat, daß das Salepmannan sehr uneinheitlich ist. Wie aus den in Abb. 1 nach G. V. Schulz[1]) aufgetragenen Verteilungsfunktionen hervorgeht, entspricht die Uneinheitlichkeit des Mannans etwa derjenigen von synthetischen Polymerisations- bzw. Polykondensationsprodukten; eine schwach abgebaute Nitrocellulose[1]) ist viel einheitlicher. Dieser Befund legt die Annahme nahe, daß bei Reservepolysacchariden wie dem Salepmannan ein Gleichgewicht zwischen enzymatischem Auf- und Abbau besteht, während Gerüstsubstanzen, die keiner Spaltung unterworfen sind, Moleküle einheitlicher Länge besitzen. Für diese Vermutung sprechen auch qualitative Fraktionierungen an Stärken[2]) und Glykogenen.

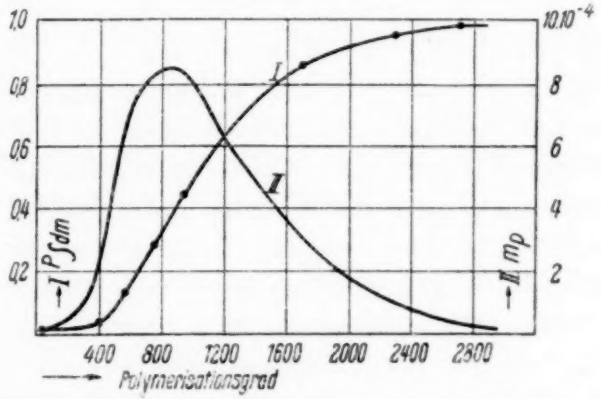


Abb. 1. Verteilungsfunktion von Salepmannannitrat
(I. Integrale Verteilungsfunktion, II. Massenverteilungsfunktion)

e) Die Wasserlöslichkeit des Salepmannans. Da nachgewiesen wurde, daß die Salepmannane langgestreckte unverzweigte Moleküle besitzen, kann ihre Wasserlöslichkeit nicht wie bei Glykogen und Arabo-Galaktanen auf Kettenverzweigungen beruhen, sondern muß eine andere Ursache haben. Ein Anhaltspunkt ergab sich aus der Beobachtung, daß die Mannane ihre Löslichkeit in Wasser verlieren, wenn sie mit Laugen und Säuren behandelt wurden. Eine genauere Untersuchung

[1]) G. V. Schulz, Z. physikal. Chem. Abt. B **30**, 379 (1935); **32**, 27 (1936); u. A. Dinglinger, **43**, 47 (1939).

[2]) E. L. Hirst u. G. T. Young, J. chem. Soc. London **1939**, 1470.

dieses Vorganges zeigte, daß eine Abspaltung von Essigsäure stattfindet, und zwar ist im Durchschnitt jedes 11. Mannosemolekül mit einem Molekül Essigsäure verestert. Man kann annehmen, daß diese Fremdgruppe die Kohäsionskräfte zwischen den einzelnen Ketten vermindert und dadurch die Löslichkeit erhöht. Einen Beweis für diese Annahme würde allerdings erst die Gewinnung löslichen Mannans durch schwache Acetylierung liefern. Diese Synthese ist bisher nicht gelungen, da es sehr schwierig ist, die Essigsäuremoleküle in regelmäßigen Abständen einzuführen.

II. Spezieller Teil

1. Die Herstellung von Salepmannanen und ihren Nitraten

Bei der Isolierung des Mannans nach der von Pringsheim und Genin[1]) angegebenen Methode durch Extraktion der gepulverten Salepknollen mit Wasser und Ausfällen in Methanol zeigte sich, daß bei mehreren Ansätzen, die sich nur in der Einwirkungsdauer des Wassers unterschieden, Produkte erhalten wurden, die sich erheblich in den spezifischen Viscositäten ihrer Lösungen unterscheiden. Es muß also während des Herauslösens ein Abbau vor sich gehen. Da angestrebt werden sollte, ein möglichst unabgebautes Produkt zu erhalten, wurde versucht, den Grund des Abbaus aufzufinden und nach Möglichkeit auszuschalten.

Da die Reaktion der Lösung neutral bleibt, kam eine hydrolytische Spaltung nicht in Frage; oxydativer Abbau konnte ebenfalls nicht vorliegen, da auch beim Arbeiten unter völligem Luftausschluß die Viscosität der Lösung ständig abnahm. Zur Prüfung auf fermentative Spaltung wurde die Lösung kurze Zeit auf 100° erhitzt. Es zeigte sich in der Tat, daß dadurch der Abbauvorgang völlig unterbrochen wird. Es wird also zusammen mit dem Mannan ein mannanspaltendes Ferment aus den Salepknollen herausgelöst, das das Polysaccharid abbaut.

---

[1]) H. Pringsheim u. A. Genin, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **140**, 301 (1924).

Die Inaktivierung des Fermentes ohne gleichzeitige Schädigung des Polysaccharides gelang durch 1-stündiges Kochen des Saleppulvers mit Alkohol unter Rückfluß. Das Mannan wird durch diese Behandlung nicht abgebaut; denn ein nach 8-stündigem Erhitzen erhaltenes Produkt besitzt die gleiche spezifische Viscosität wie nach einer Kochdauer von $^1/_2$ Stunde. Auch isolierte Mannane werden durch die gleiche Behandlung nicht abgebaut.

Die Gewinnung von Mannan I ging nach diesen Vorversuchen folgendermaßen vor sich. 25 g Saleppulver wurde unter Rückfluß 1 Stunde mit Alkohol gekocht, nach dem Abkühlen mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 35° im Vakuum getrocknet. Das so zur Inaktivierung des Fermentes vorbehandelte Material wurde unter Ausschluß von Licht 15 Stunden mit 5 Liter destilliertem Wasser geschüttelt, vom Ungelösten durch Zentrifugieren befreit und die schwach trübe Lösung unter starkem Rühren in 15 Liter Methanol einfließen lassen. Das stark gequollene Koagulat ließ sich nach mehrstündigem Absitzen durch Koliertücher filtrieren. Durch starkes Abpressen des Methanol-Wassergemisches und Verreiben vor der anschließenden Ätherbehandlung wurde das Mannan in feinfaseriger, reaktionsfähiger Form erhalten. Um ein nachträgliches „Verhornen" der Oberfläche zu vermeiden[1]), muß der Äther bei Zimmertemperatur verdunsten, erst dann kann die endgültige Trocknung im Vakuum bei 35—40° erfolgen. Die Ausbeute beträgt 8,5 g, das sind 34% des Ausgangsmaterials.

Eine Reihe von abgebauten Mannanen wurde durch abgestufte Einwirkung des Fermentes erhalten. Zur Herstellung von Mannan II wurden 25 g unvorbehandeltes Saleppulver 15 Stunden mit 5 Liter Wasser geschüttelt und 24 Stunden bei 27° belassen. Bei Mannan III dauerte die fermentative Spaltung 72 Stunden, bei Mannan IV 9 Tage. Die Isolierung ging in der bei Mannan I beschriebenen Art vor sich. Eine Reinigung der Produkte erfolgte durch erneutes Auflösen in Wasser, Zentrifugieren und Eingießen in Methanol. Die spezi-

[1]) F. Klages u. R. Niemann, Liebigs Ann. Chem. 523, 231 (1936).

fischen Viscositäten von Mannan I und dem von Klages und Niemann untersuchten Produkt verhalten sich wie 350:1, die beiden Autoren haben demnach ein sehr stark abgebautes Produkt in ihrer Arbeit verwendet.

Bei allen Ansätzen wurden trotz starken Abbaus nahezu gleiche Mannanmengen erhalten. Es ergibt sich daraus, daß die fermentative Spaltung nicht vom Molekülende schrittweise erfolgen kann, da die Mannosen bzw. Mannobiosen bei der Isolierung verloren gehen würden, sondern daß sie innerhalb der Ketten erfolgen muß.

Die Analysen der Mannane sind in der folgenden Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Analytische Daten[1]) und Drehwerte der Salepmannane

Substanz	% C	% H	$[\alpha]_D$ in 6%-iger NaOH in °
Mannan I	44,57	6,49	−44
Mannan II	44,16	6,18	−43
Mannan III	44,18	6,29	−44
Mannan IV	44,35	6,40	−43

Die Nitrierung der Mannane erfolgte in der von A. af Ekenstam[2]) beschriebenen Art durch Einwirkung von 100 ccm Nitriersäure (HNO_3, H_3PO_4 und P_2O_5) auf 1 g hochvakuumtrockne Substanz während 15 Stunden. Die Nitrate wurden nach dem Waschen und Stabilisieren mit Methanol in Aceton gelöst und durch Eingießen in Wasser umgefällt.

Stickstoffgehalte

Nitrat I: 12,40%, II: 12,32%, III: 12,47%, IV: 12,28%.

2. Osmotische Messungen an Salepmannanen und Nitraten

Die Molekulargewichte der Salepmannane und ihrer Nitrate wurden durch osmotische Messungen in den von G. V. Schulz[3]) konstruierten Osmometern bestimmt. Als Membranen

[1]) Die Analysen dieser Arbeit wurden von S. Kautz, Freiburg/Br. ausgeführt.

[2]) A. af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 549 (1936).

[3]) G. V. Schulz, Z. physikal. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).

dienten die Ultracellafilter „feinst“ der Membranfiltergesellschaft Göttingen. Bei Substanzen mit Polymerisationsgraden unter 200 wurden die Filter „allerfeinst“ mit einer Durchflußzeit von 20000 Minuten verwendet[1]).

Die Resultate sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 5

Osmotische Messungen an Salepmannanen in Wasser

Nr. des Produktes	c	$p.10^3$	$\frac{p}{c}\cdot 10^3$	$\frac{RTc}{p}$	s	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
I	5,0	0,95	0,19	130 000	0,084	225 000	1340
	7,5	1,80	0,24	103 000	0,072	224 000	
	10	3,00	0,30	82 000	0,062	217 000	
						Mittel: **222 000**	
II	2,5	0,45	0,18	136 600	0,105	185 000	1040
	5,0	1,20	0,24	102 000	0,082	173 000	
	7,5	2,25	0,30	82 000	0,068	168 000	
	10	3,60	0,36	68 400	0,059	164 000	
						Mittel: **173 000**	
III	2,5	0,60	0,24	102 000	0,098	135 000	800
	5,0	1,50	0,30	82 000	0,076	132 000	
	7,5	2,63	0,35	70 000	0,064	134 000	
	10	4,20	0,42	59 000	0,056	134 000	
						Mittel: **133 800**	
IV	1,0	0,92	0,92	26 800	—	**27 300**	164
	2,5	2,30	0,92	26 800	—	aus lim	
	5,0	4,65	0,93	26 400	—	$p/c =$	
	7,5	7,50	1,00	24 600	—	$0{,}90.10^{-3}$	

Tabelle 6

Osmotische Messungen an unfraktionierten Mannannitraten in Aceton

I	2,5	0,34	$0{,}13_6$	180 000	0,18	328 000	1220
	5,0	0,90	0,18	136 000	0,12	340 000	
	10	3,00	0,30	82 000	0,076	340 000	
						Mittel: **336 000**	
II	2,5	0,39	$0{,}15_6$	159 000	0,165	272 000	930
	5,0	1,08	$0{,}21_6$	114 000	0,115	268 000	
	7,5	2,20	$0{,}29_4$	84 000	0,086	237 000	
	10	3,60	0,36	68 400	0,070	238 000	
						Mittel: **256 000**	

[1]) Über die Prüfung der Membranen auf Dichtigkeit vgl. E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **155**, 56 (1940).

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Nr. des Produktes	c	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	$\frac{RTc}{p}$	s	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
III	1,5	0,27	$0{,}17_5$	140 000	0,195	198 000	720
	2,5	0,51	0,20	123 000	0,150	212 000	
	5,0	1,34	0,27	91 000	0,105	192 000	
	7,5	2,46	0,33	74 000	0,082	193 000	
					Mittel:	**199 000**	
IV	1,0	0,62	0,62	39 700	0,14	46 000	167
	2,5	1,80	0,72	34 200	0,092	44 300	
	5,0	4,00	0,80	30 700	0,067	46 200	
	7,5	6,50	0,87	28 300	0,055	48 100	
	10	10,0	1,00	24 600	0,046	45 500	
					Mittel:	**46 000**	

Da die p/c-Werte so stark ansteigen, daß eine Extrapolation sehr ungenaue Werte liefern würde, wurden die

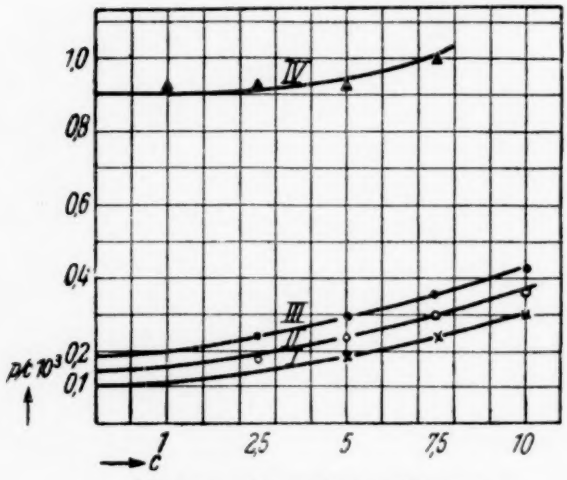


Abb. 2. Osmotische Messungen an Salepmannanen in Wasser

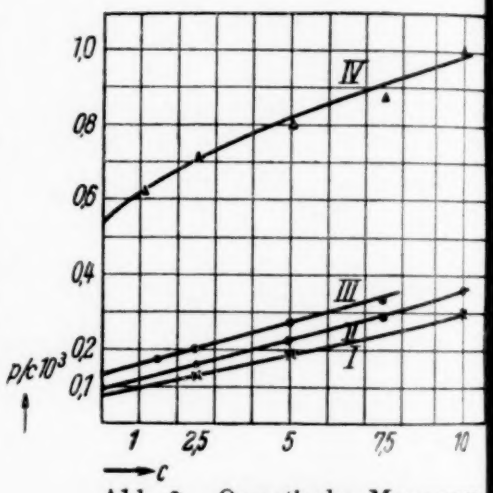


Abb. 3. Osmotische Messungen an Mannannitraten in Aceton

Molekulargewichte nach der von G. V. Schulz[1]) angegebenen Gleichung

$$M = \frac{RTc}{p(1 - c\,s)} \tag{2}$$

(M = Molekulargewicht, R = Gaskonstante, T = abs. Temperatur, c = Konz. in g/Liter, p = osmotischer Druck in Atm. und s = spez. Kovolumen) berechnet.

[1]) Vgl. z. B. G. V. Schulz, Z. physikal. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).

Wie in früher untersuchten polymerhomologen Reihen liegen die *s*-Werte der Mannane und Mannannitrate, wenn sie im logarithmischen Netz gegen die entsprechenden osmotischen Drucke aufgetragen werden, auf einer Geraden, wie aus den Abb. 4 und 5 hervorgeht.

Eine Ausnahme macht das Mannan IV. Wenn man bei dieser Substanz aus den der *s*-Kurve in Abb. 4 entnommenen *s*-Werten bei verschiedenen Konzentrationen die Molekulargewichte berechnet, so erhält man keine konstanten Werte.

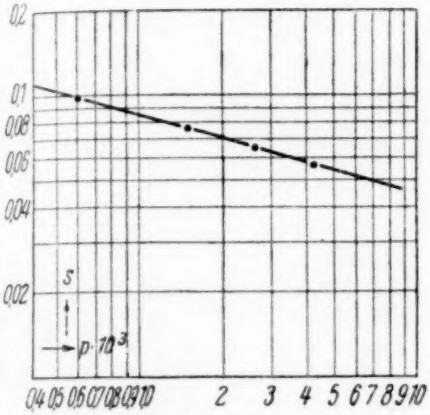


Abb. 4. *s*-Kurve von Salepmannanen in Wasser

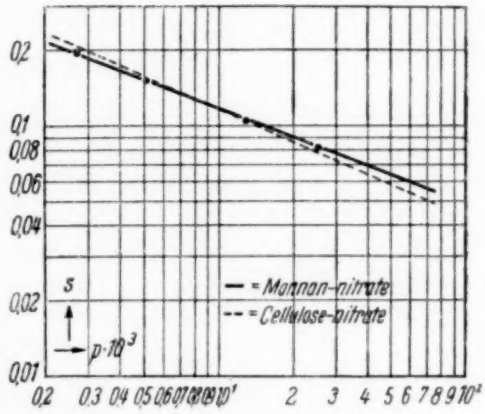


Abb. 5. *s*-Kurve von Mannannitraten in Aceton

Ein Grund für dieses abweichende Verhalten ist bisher nicht bekannt. Da jedoch die p/c-Werte nur sehr wenig mit der Konzentration ansteigen, wurde der limes-Wert der Berechnung zugrunde gelegt. Aus den Tabellen ergibt sich, daß das unabgebaute Salepmannan I einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 1340 besitzt und ferner, daß die Nitrierungen polymeranalog verlaufen sind (vgl. Tab. 1). Aus der Übereinstimmung der *s*-Kurve der Mannan-nitrate mit der in der Abb. 5 gestrichelt eingezeichneten Kurve der Nitrocellulosen[1]) läßt sich schließen, daß in beiden Fällen ähnliche Solvatationsverhältnisse vorliegen.

3. Bestimmung der K_m-Konstanten

An den Salepmannanen und ihren Nitraten wurden Viscositätsmessungen in Ostwald-Viscosimetern[2]) ausgeführt, um

[1]) G. V. Schulz, Z. physikal. Chem. Abt. A **176**, 317 (1936).

[2]) Über die Dimensionierung von Viscosimetern vgl. G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **43**, 479 (1937).

die K_m-Konstanten des Staudingerschen Viscositätsgesetzes zu bestimmen. Die Messungen in Schweizers Reagens erfolgten in den von Staudinger und Mitarbeitern[1]) konstruierten Viscosimetern, die es gestatten, unter Ausschluß von Licht und Luftsauerstoff zu arbeiten. Die Ergebnisse sind in den Tab. 7 und 8 zusammengestellt. Auf die ungewöhnlich hohen Konstanten in Wasser wurde bereits oben hingewiesen. Da Kontrollmessungen in 0,1 n-Calciumchloridlösung gleiche Werte lieferten, können keine Ioneneffekte vorliegen, wie sie z. B. bei Polyacrylsäuren[2]) beobachtet wurden.

Tabelle 7

Viscositätsmessungen an Salepmannanen

Substanz	Polym.-Grad	Lösungsmittel	c	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$
Mannan I	1340	Wasser	0,08	1,17	2,1	15,7
„	1340	Schweizers Reagens + NH_4HCO_3	0,2	1,12	0,60	4,5
Mannan II	1040	Wasser	0,1	1,15	1,5	14.4
„	1040	Schweizers Reagens + NH_4HCO_3	0,4	1,18	0,45	4,3
Mannan III	800	Wasser	0,1	1,11	1,1	13,8
„	800	Schweizers Reagens + NH_4HCO_3	0,4	1,13	0,33	4,1
Mannan IV	164	Wasser	0,4	1,10	0,25	15,3
„	164	Schweizers Reagens + NH_4HCO_3	1,0	1,10	0,10	6,1

Tabelle 8

Viscositätsmessungen an Mannannitraten in Aceton

Substanz	Polym.-Grad	c	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$
Nitrat I	1220	0,1	1,11	1,1	9,0
Nitrat II	930	0,1	1,087	0,87	9,4
Nitrat III	720	0,2	1,12	0,60	8,3
Nitrat IV	167	0,4	1,06	0,15	9,0

[1]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3132 (1930).

[2]) H. Staudinger u. E. Trommsdorf, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 (1933); W. Kern, Z. physikal. Chem. Abt. A 181, 249 (1938).

4. Osmotische und viscosimetrische Messungen an fraktionierten Mannannitraten

Da keinerlei Fraktionierungen vorgenommen wurden, sind sämtliche untersuchten Substanzen polymolekular. Um zu entscheiden, ob diese Uneinheitlichkeit einen wesentlichen Einfluß auf die Größe der K_m-Konstanten ausübt und ferner um den gemessenen Bereich zu vergrößern, ging man folgendermaßen vor. 5 g des Nitrates I wurden in 250 ccm Aceton gelöst und unter Schütteln tropfenweise mit Wasser versetzt bis zur bleibenden Trübung. Nach 24-stündigem Stehen bei 27° ließ sich die klare Lösung durch Dekantieren von Bodenkörper trennen. Die so erhaltene 1. Fraktion wurde in Aceton gelöst und durch Eingießen in Wasser ausgefällt (Nitrat 1). Von den in gleicher Art erhaltenen Fraktionen wurde die Fraktion III als Nitrat 2 zu den Messungen benutzt.

Durch eine ähnliche Fraktionierung des Nitrates IV wurden die Nitrate 3, 4 und 5 erhalten.

Stickstoffgehalte

Nitrat 1: 12,31%; 2: 12,57%; 3: 12,42%; 4: 12,64%; 5: 12,39%

In der Tab. 9 sind die osmotischen Daten zusammengestellt. Aus den durch Viscositätsmessungen erhaltenen η_{sp}/c-Werten und den osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden wurden die K_m-Konstanten der Nitrate in Aceton berechnet (vgl. Tab. 10). Die Werte stimmen zwischen den Polymerisationsgraden 46 und 1570 innerhalb der Fehlergrenzen überein und zeigen auch keine erheblichen Abweichungen von denen der unfraktionierten Nitrate.

Tabelle 9

Osmotische Messungen an fraktionierten Mannannitraten in Aceton

Nr. der Substanz	c	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	$\frac{RTc}{p}$	s	Mol.-Gewicht	Polym.-Grad
1	2,5	0,30	0,12	205 000	0,190	400 000	1550
	5,0	0,76	0,15	164 000	0,125	438 000	
	7,5	1,61	$0,21_5$	114 000	0,098	430 000	
	10	2,80	0,28	88 000	0,078	440 000	
						Mittel: 427 000	

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Nr. der Substanz	c	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	$\frac{RTc}{p}$	s	Mol.-Gewicht	Polym.-Grad
2	2,5	0,33	0,13	189 000	0,180	340 000	1110
	5,0	1,00	0,20	123 000	0,118	300 000	
	7,5	2,03	0,27	91 000	0,090	283 000	
	10	3,20	0,32	77 000	0,074	296 000	
					Mittel:	**305 000**	
3	1,0	0,54	0,54	45 600	0,145	53 400	200
	2,5	1,50	0,61	40 300	0,103	54 300	
	5,0	3,36	0,67	36 800	0,072	57 400	
	10	8,50	0,85	29 000	0,050	57 900	
					Mittel:	**55 200**	
4	1,0	1,29	1,29	19 000	0,105	21 500	83
	2,5	3,25	1,30	18 900	0,075	23 400	
	5,0	7,00	1,40	17 500	0,054	24 000	
					Mittel:	**22 900**	
5	1,0	2,0	2,0	12 300	0,090	12 900	46
	2,0	4,6	2,3	10 700	0,065	12 300	
	3,0	7,0	2,34	10 500	0,055	12 600	
					Mittel:	**12 600**	

Tabelle 10

Viscositätsmessungen an fraktionierten Mannannitraten in Aceton

Substanz	c	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Polym.-Grad osmotisch	$K_m \cdot 10^4$
Nitrat 1	0,1	1,140	1,4	1550	9,0
Nitrat 2	0,1	1,096	0,96	1110	8,7
Nitrat 3	0,5	1,089	0,178	200	8,9
Nitrat 4	1,0	1,064	0,064	83	7,7
Nitrat 5	1,0	1,038	0,038	46	8,3
					Mittel: 8,5

5. Untersuchung der Polymolekularität von Salepmannan

Die qualitative Fraktionierung des Nitrates I zeigte bereits, daß dieses Produkt polymolekular ist. Um den Grad der Uneinheitlichkeit exakt zu bestimmen, wurde in der beschriebenen Art (vgl. S. 255) eine quantitative Fraktionierung vorgenommen und die Polymerisationsgrade der einzelnen Nitrate durch Viscositätsmessungen bestimmt (vgl. Tab. 11).

Tabelle 11
Fraktionierung von Mannannitrat I

Fraktion	Menge in g	%	$\int_{P}^{P} dm \cdot 10^2$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\bar{P}$
1	0,035	1,4	0,7	0,02	24
2	0,07	2,8	2,8	0,34	410
3	0,43	17,2	12,8	0,48	570
4	0,30	12,0	27,4	0,65	775
5	0,535	21,4	44,1	0,80	950
6	0,42	16,8	63,2	1,01	1200
7	0,71	28,4	86,0	1,40	1670
7a*)	0,05	2,0	1,0**)	2,28	2700
7b	0,15	6,0	5,0	1,93	2300

*) Die Fraktion 7 wurde nochmals unterteilt.
**) Die Werte sind in der Kurve I der Abb. 1 von oben eingetragen.

Aus der letzten Spalte der Tab. 11 erkennt man, daß die Polymerisationsgrade zwischen 24 und 2700 liegen; das Mannannitrat I ist also sehr uneinheitlich[1]). Da es aus dem unabgebauten Mannan I annähernd polymeranalog hergestellt wurde, muß auch das native Salepmannan polymolekular sein im Gegensatz zu den einheitlichen Xylanen.

6. Untersuchung der Wasserlöslichkeit der Salepmannane

Die Salepmannane verlieren ihre Wasserlöslichkeit, wenn sie mit Säuren oder Laugen behandelt werden. So genügt schon eine $^1/_2$-stündige Einwirkung von n/100-Natronlauge in Anwesenheit von Methanol, um die Löslichkeitseigenschaften völlig zu verändern. Ein so behandeltes Mannan quillt in Wasser nicht mehr auf und löst sich auch nicht mehr in Natronlauge. In Schweizers Reagens tritt erst nach Zusatz von Ammoniumbicarbonat Lösung ein. Da diese Reaktion von Säuren sowohl als von Alkalien hervorgerufen wird, lag es nahe, einen Verseifungsvorgang zu vermuten. Es bestanden in diesem Fall zwei Möglichkeiten: 1. das Salepmannan besitzt Carboxylgruppen, die mit einem Alkohol verestert sind und 2. einige Hydroxylgruppen des Mannans sind mit Säureresten verestert. Die

[1]) Die Verteilungskurve nach G. V. Schulz wurde bereits auf S. 247 abgebildet.

zweite Möglichkeit erwies sich als zutreffend; es ließ sich zeigen, daß etwa jeder 10. bis 12. Mannoserest mit einem Molekül Essigsäure verestert ist. Die dadurch hervorgerufene Unregelmäßigkeit des Moleküls verringert die Anziehungskräfte zwischen den Hydroxylgruppen der Ketten, so daß bereits die Wassermoleküle imstande sind, die Mannanketten voneinander zu trennen. Diese Annahme wird durch die Beobachtung bestätigt, daß die Mannane nach Zusatz von Alkali zur wäßrigen Lösung trotz der Verseifung nicht ausfallen; erst wenn durch Eingießen in Methanol die Moleküle zusammengelagert sind, ist es unmöglich, sie mit Wasser oder Laugen wieder in Lösung zu bringen. Der Nachweis für das Vorliegen eines Essigsäureesters wurde folgendermaßen erbracht: Je 0,05 g Mannan I wurden in einem 100 ccm fassenden Philippsbecher, der mit

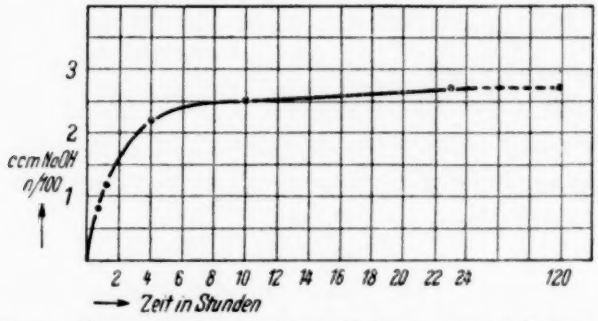


Abb. 6. Verseifungsgeschwindigkeit von Salepmannan

einem doppelt durchbohrten Stopfen samt Gaseinleitungsrohr versehen war, nach der Verdrängung der Luft durch CO_2-freien Stickstoff mit 10 ccm Methanol (unter N_2 über CaO destilliert) und 10 ccm n/100-Natronlauge versetzt und fest verschlossen. Nach $^1/_2$, 1, 4, 10 und 23 Stunden wurde die Verseifung unterbrochen durch Hinzufügung von 10 ccm n/100-Salzsäure. Nach kurzem Aufkochen erfolgte die Rücktitration mit Natronlauge bis zur Rosafärbung von Phenolphthalein. In Abb. 6 ist der Verlauf der Verseifung graphisch dargestellt. Nach etwa 15 Stunden ist der Endwert erreicht. Der Laugenverbrauch entspricht einem Aquivalent Säure auf 10 Mannosereste. Um zu entscheiden, ob eine Säure oder ein Alkohol abgespalten worden war, behandelte man das verseifte Mannan mit verd. Essigsäure, um ein eventuell gebildetes Natriumsalz zu spalten, und titrierte nach sorgfältigem Auswaschen nochmals in der

gleichen Weise mit Natronlauge. In diesem Fall wurde keine weitere Lauge verbraucht, d. h. das Salepmannan enthält keine Carboxylgruppen; es ist also eine Säure abgespalten worden, und zwar muß eine organische Säure vorliegen, da Schwefel, Phosphor und Stickstoff nur in Spuren aufgefunden werden konnten. Zur Isolierung der Säure führte man die Verseifung an 10 g Salepmannan mit 2%-iger Natronlauge unter Zusatz von Methanol aus. Nach 24 Stunden trennte man das verseifte Mannan durch Zentrifugieren ab, destillierte unter Durchleiten von Stickstoff den Methanol ab und führte nach Ansäuern mit Schwefelsäure eine Wasserdampfdestillation durch. Je 300 ccm des Destillates wurden mit n/10-Natronlauge titriert. Die vereinigten Destillate dampfte man i. V. bei 30° ein. Das abzentrifugierte Mannan wurde einer nochmaligen Verseifung unterworfen. Die Destillate erforderten nur noch geringe Laugenmengen zur Neutralisation. Insgesamt wurden von 10 g lufttrockener Substanz (10% Wasser) 60 ccm n/10-Natronlauge verbraucht, das entspricht einem Säureäquivalent auf 10 Mannosen. Die Übereinstimmung dieses Wertes mit den quantitativen Titrationen zeigt, daß die gesamte Säure wasserdampfflüchtig ist. Das Na-Salz bildet ein weißes Pulver. Die Verbrennung lieferte folgende Werte: 28,6% C, 3,89% H, 28,2% Na. Das Äquivalentgewicht, das durch Abdestillation der Säure nach Zusatz von Schwefelsäure bestimmt wurde, beträgt 86. Die Daten stimmen annähernd mit den für Natriumacetat erhaltenen überein (29,3% C, 3,66% H, 28,1% Na; Äquivalentgewicht = 82). Außerdem erhielt man nach der Methode von Krüger und Tschirsch[1]) mit Uranylformiat das tetraederförmig krystallisierende Natriumuranylacetat. Zur eindeutigen Identifizierung wurde ein Teil der Säure in das p-Toluidid übergeführt. Schmelzp. = 146°, Mischschmelzpunkt mit Aceto-p-toluidid = 147°.

Die Mannane II, III und IV wurden in der bei Mannan I angegebenen Art verseift. Sie enthalten ebenfalls ein Äquivalent Säure auf 10 bzw. 11 Mannosen. Die Analysen, die in der folgenden Tab. 12 zusammengestellt sind, stimmen mit denen der unverseiften Produkte überein.

---

[1]) Vgl. in Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse Bd. II, S. 382.

Tabelle 12

Analysen der verseiften Salepmannane

Substanz	% C	% H	% Säure (COOH)	Zahl der Mannosen, auf die eine Säure kommt
Mannan I	44,15	6,18	2,8	10,0
Mannan II	44,33	6,49	2,4	11,5
Mannan III	44,24	6,25	2,4	11,5
Mannan IV	44,41	6,37	2,8	10,0

Aus diesem Grunde ist es als unwahrscheinlich anzusehen, daß durch die Behandlung mit Natronlauge noch eine weitere Veränderung der Substanzen stattfindet. Die Kettenlänge bleibt ebenfalls nahezu erhalten, wie ein Vergleich der η_{sp}/c-Werte vor und nach der Verseifung zeigt (vgl. Tab. 13).

Tabelle 13

Vergleich der spez. Viscositäten von Salepmannanen in Schweizers Reagens + Ammoniumbicarbonat vor und nach der Verseifung

Substanz	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ unverseift	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ verseift
Mannan I	0,60	0,55
Mannan II	0,45	0,40
Mannan III	0,33	0,30
Mannan IV	0,10	0,10

Nach allen bisherigen Versuchen muß man also annehmen, daß der geringe Gehalt von etwa 3,5% Essigsäure die Wasserlöslichkeit der Salepmannane hervorruft. Bei anderen Pflanzenschleimen[1]) scheinen Schwefelsäure und eventuell auch Kieselsäure einen ähnlichen Einfluß auszuüben.

Für die großzügige Förderung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Staudinger auch an dieser Stelle verbindlichst. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Reichsforschungsrat schulde ich Dank für die Gewährung von Mitteln, die die Ausführung der Untersuchung ermöglichten.

[1]) Haas u. Hill, Biochem. J. 15, 469 (1921).

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Konstitution von hochpolymeren Kunststoffen

247. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[1])

Von **H. Staudinger** und **H. Warth**[2])

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 20. März 1940)

I. Der makromolekulare Bau von Kunststoffen

In den letzten Jahrzehnten sind Polyvinylprodukte technisch und wissenschaftlich eingehend untersucht worden, denn sie spielen als Kunststoffe eine große Rolle. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, von organischen Gläsern, von Kautschukersatz, als Textilausrüstungsmittel usw. Als Beispiele seien genannt die Polyvinylchloride, die Polyacrylester, die Polymethacrylester, die Polyvinylacetate und Polyvinyläther. Diese Produkte wurden untersucht, einmal zur Erforschung ihres Aufbaues und ihrer Eigenschaften, ferner dienten diese Substanzen als Modellstoffe für Kautschuk und Cellulose.

Alle diese hochmolekularen Stoffe, und zwar sowohl die Naturprodukte wie die Kunstprodukte, lösen sich unter Quellungserscheinungen zu kolloiden Lösungen hoher Viscosität, die anormale Strömungsverhältnisse aufweisen. Diese auffallenden Eigenschaften hatte man früher bei den Naturprodukten mit einer Biostruktur in Zusammenhang gebracht[3]); man hatte

[1]) 246. Mitteilung: E. Husemann, J. prakt. Chem. vorstehende Arbeit.

[2]) D 25, H. Warth, Freiburg 1938.

[3]) Vgl. vor allem die Ansichten von K. Hess u. Mitarb.; K. Hess u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 427 (1931); K. Hess, Naturwiss. **22**, 469 (1934).

angenommen, daß das besondere Verhalten der hochmolekularen Naturstoffe nicht durch den Bau ihrer organischen Moleküle bedingt sei, sondern durch eine besondere Struktur des Materials, die mit dem Wachstumsprozeß in Zusammenhang stünde. Eine derartige Erklärung des eigentümlichen Verhaltens der Lösungen kommt bei den synthetischen Hochpolymeren nicht in Betracht; bei diesen ergab sich, daß die genannten Eigenschaften durch die Größe und die Gestalt ihrer Moleküle, also durch ihren makromolekularen Aufbau, bedingt sind. Gleiches ist auch bei den Naturprodukten, wie z. B. der Cellulose und dem Kautschuk, der Fall.

Die Bildung der makromolekularen Polyvinylderivate erfolgt durch einen eigentümlichen Polymerisationsprozeß, durch eine Kettenreaktion[1]), die in den letzten Jahren hauptsächlich von G. V. Schulz eingehend studiert worden ist[2]). Durch Änderung der Polymerisationsbedingungen hat man es dabei in der Hand, Produkte vom verschiedensten Durchschnittspolymerisationsgrad zu erhalten, die die verschiedenartigsten physikalischen Eigenschaften besitzen[3]). Von allen diesen Produkten kennt man polymerhomologe Reihen[4]), von den niedersten, den hemikolloiden Gliedern an, bei denen die Makromoleküle aus 10—100 Grundmolekülen aufgebaut sind, bis zu den höchstpolymeren, den eukolloiden Vertretern, die 1000 und mehr Grundmoleküle in ihren Makromolekülen gebunden enthalten[5]). Dabei stellt jedes Produkt ein Gemisch von Polymerhomologen dar[6]), das sich durch Fraktionieren zerlegen läßt[7]). Diese durch die Untersuchung von einfachen synthetischen Hoch-

[1]) H. Staudinger, „Die hochmolekularen Verbindungen, Kautschuk u. Cellulose", Verlag Springer 1932, S. 149; H. Staudinger u. W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2351 (1935).

[2]) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B **34**, 187 (1936); G. V. Schulz, Ergebnis d. Exakt. Wiss. **17**, 367 (1938); vgl. auch den Beitrag von G. V. Schulz in W. Röhrs, H. Staudinger u. R. Vieweg, „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe", Verlag Lehmann, S. 28 (1939).

[3]) H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer u. S. Wehrli, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 241 (1929).

[4]) H. Staudinger, Z. angew. Chem. **42**, 37, 67 (1929).

[5]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2893 (1929).

[6]) ebenda **59**, 3019 (1926).

[7]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936).

polymeren gewonnenen Resultate haben sich mittlerweile allgemein eingebürgert. Auf Grund dieser Ergebnisse konnten auch die kolloiden Erscheinungen der Lösungen dieser verschiedenen synthetischen Hochpolymeren erklärt werden. Sämtliche Polyvinylderivate sind Linearkolloide[1]), bei denen die Viscosität im Gebiet der Gel-Lösungen[2]) nicht proportional der Konzentration anwächst, sondern weit stärker als diese ansteigt. Die Abweichungen vom Hagen-Poisseuilleschen Gesetz[3]), die diese Lösungen zeigen, hängen ebenfalls mit der Fadenform der Makromoleküle zusammen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Kolloidteilchen der Lösungen dieser Stoffe keine unbeständigen Micellen sind, wie man früher annahm[4]), sondern daß sie lange, fadenförmige Makromoleküle darstellen. Der makromolekulare Aufbau der Kolloidteilchen wurde vor allem nach zwei Methoden bewiesen, einmal durch Herstellung von polymerhomologen Reihen und weiter durch polymeranaloge Umsetzungen.

Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Vertreter polymerhomologer Reihen im festen Zustand und in Lösung führte zu dem Ergebnis, daß sich dieselben von den niedersten Gliedern, die normale Lösungen liefern, bis zu den höchsten Vertretern, deren Lösungen kolloide Eigenschaften besitzen, kontinuierlich ändern. Daraus läßt sich folgern, daß der Aufbau der gelösten Teilchen aller dieser Stoffe der gleiche ist. Da die Teilchen der niedersten Glieder der polymerhomologen Reihe Moleküle sind, müssen die der höchsten Glieder Makromoleküle sein. Diese Beweisführung ist heute allgemein anerkannt, da in der Literatur die Frage eines micellaren Aufbaues der Kolloidteilchen praktisch nicht mehr diskutiert wird. Sie stützt sich hauptsächlich auf Viscositätsmessungen. Diese Methode hat für die Erforschung dieses Gebietes wichtige Dienste geleistet, obwohl

---

[1]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935).

[2]) H. Staudinger, Z. physik. Chem. Abt. A **153**, 391 (1931).

[3]) H. Staudinger u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2921 (1929); H. Staudinger, „Die hochmolekularen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer, 1932.

[4]) Vgl. Micellar-Theorie von Meyer u. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928); Z. angew. Chem. **41**, 935 (1928).

sie auf den ersten Blick nicht so überzeugend erscheint, wie z. B. die bekannten Beweise für den Aufbau der Moleküle niedermolekularer Stoffe. Es läßt sich aber auch bei hochpolymeren Stoffen der makromolekulare Aufbau ihrer Kolloidteilchen nach den gleichen Methoden beweisen, nach denen der molekulare Bau der Teilchen in Lösungen niedermolekularer Stoffe gesichert ist, und dies geschieht durch polymeranaloge Umsetzungen.

So wurde der makromolekulare Aufbau von hemikolloiden Polystyrolen durch Reduktion zu polymeranalogen Hexahydropolystyrolen nachgewiesen[1]). Daß sich bei dieser Umsetzung der Durchschnittspolymerisationsgrad der Produkte nicht ändert, wurde durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen. Das Vorliegen von polymeranalogen Umsetzungen läßt sich aber auch durch Viscositätsmessungen beweisen. Dazu muß ein und dieselbe Umsetzung an verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe ausgeführt werden. Bestimmt man bei den Ausgangsprodukten und bei den Umsetzungsprodukten die η_{sp}/c-Werte, so muß im Falle einer polymeranalogen Umsetzung das Verhältnis derselben nach folgender Gleichung ein konstantes sein:

$$(1) \qquad \frac{\eta_{sp}}{c} : \left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)' = K_m : K_m'$$

Nach diesem indirekten Verfahren wurde der makromolekulare Bau der Polyacrylsäure und Polyacrylester bewiesen (vgl. Tab. 1).

Bei der Bedeutung der Frage nach dem makromolekularen Bau der Kolloidteilchen versuchten wir schon lange auf direktem Weg den Beweis zu führen, und zwar dadurch, daß der Polymerisationsgrad der Ausgangsprodukte und der polymeranalogen Umsetzungsprodukte durch osmotische Messungen direkt ermittelt wurde. Bei dem in Tab. 1 angeführten Beispiel ist dies nur schwer möglich, da sich Molekulargewichtsbestimmungen an heteropolaren Molekülkolloiden auf osmotischem Weg nur schwer durchführen lassen. Betrachtet man die verschiedenen Vertreter der synthetischen Polyvinylderivate, so erkennt man,

[1]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926); H. Staudinger u. V. Wiedersheim, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2406 (1929).

Tabelle 1

Verhältnis der spezifischen Viscosität von Polyacrylsäure-estern in Butylacetat zu der der polymeranalogen Polyacrylsäuren in 2 n-Natronlauge[1])

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ der Ester	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ der Säure	$\frac{\eta_{sp}\ \text{Säure}}{\eta_{sp}\ \text{Ester}}$
0,0047	0,0071	1,5
0,0080	0,0115	1,4
0,0118	0,0178	1,5
0,0150	0,0250	1,7
0,0276	0,0426	1,5
0,0429	0,0626	1,5

daß ein geeignetes Material für solche polymeranalogen Umsetzungen nur schwer zu finden ist. Die hochpolymeren Kohlenwasserstoffe, wie die Polystyrole und Poly-isobutylene sind reaktionsträge und treten nur mit Reagentien wie Chlor oder Salpetersäure in Reaktion; bei der Einwirkung dieser Stoffe tritt aber nicht nur eine Substitution der Wasserstoffatome ein, sondern die langen Kettenmoleküle werden mehr oder weniger gespalten. Polymeranaloge Umsetzungen an Polyvinylchloriden, die man weiter in Betracht ziehen könnte, sind wegen der Reaktionsträgheit der Chloratome nicht durchzuführen[2]).

II. Polyvinylacetate und Polyvinylalkohole

1. Polymeranaloge Umsetzungen an Polyvinylacetaten und Polyvinylalkoholen

Wir wählten deshalb zum Studium von polymeranalogen Umsetzungen Polyvinylacetate und Polyvinylalkohole, da sich das Durchschnittsmolekulargewicht beider Produkte osmotisch leicht ermitteln läßt. Die Überführung von Polyvinylacetaten in Polyvinylalkohole durch Verseifen erfolgt dabei sehr leicht bei Gegenwart von Alkali, so daß eine Spaltung der Ketten

[1]) H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. **502**, 201 (1933).

[2]) H. Staudinger, M. Brunner u. W. Feisst, Helv. chim. Acta **13**, 805 (1930); H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

bei dieser Umsetzung nicht zu befürchten ist[1]). Die Durchführung von polymeranalogen Umsetzungen wird nur dadurch erschwert, daß die Polyvinylalkohole, wie alle Polyhydroxylverbindungen, in alkalischem Medium sehr autoxydabel sind; deshalb muß Luftsauerstoff auf das peinlichste ausgeschlossen werden, damit kein oxydativer Abbau der Kette erfolgt. Die Versuche müssen also in reinem Stickstoff ausgeführt werden und auch die Lösungsmitttel durch Destillation in gereinigtem Stickstoffstrom vom Sauerstoff vollständig befreit werden.

Wir mußten hier die gleichen Vorsichtsmaßregeln anwenden, die bei polymeranalogen Umsetzungen von Celluloseacetaten, Stärkeacetaten und Glykogenacetaten zu Cellulose[2]), Stärke[3]) und Glykogen[4]) notwendig waren. Die Acetylierung von Polyvinylalkoholen geschah auch hier unter vorsichtigen Versuchsbedingungen, nämlich mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin, das sich zur Überführung der genannten Polysaccharide in ihre polymeranalogen Acetate bewährt hatte. Als Ausgangsmaterial zu diesen Versuchen diente eine Polyvinylacetat, das im Laboratorium durch Polymerisation von Vinylacetat in der Kälte entstanden war. Dieses wurde durch fraktioniertes Ausfällen in 3 Fraktionen zerlegt. Diese Acetate (Produkte 3, 4, 5 der Tab. 2) wurden zu Polyvinylalkoholen verseift und die Alkohole 3 und 4 wieder rückacetyliert. Von sämtlichen Produkten wurde der Durchschnittspolymerisationsgrad nach der osmotischen Methode bestimmt, gleichzeitig wurden diese Produkte durch die η_{sp}/c-Werte charakterisiert. Nach der folgenden Tabelle hat sich bei diesen Umsetzungen der Durchschnittspolymerisationsgrad nicht wesentlich geändert. Bei der Beurteilung der Versuchsresultate mußte

[1]) H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1782 (1927); W. O. Herrmann u. W. Haehnel, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1658 (1927); H. Staudinger u. A. Schwalbach, Liebigs Ann. Chem. **488**, 8 (1931).

[2]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

[3]) H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 819 (1936); H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[4]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

man wie bei allen makromolekularen Stoffen beachten, daß es sich hier nicht um einheitliche, sondern nur um polymereinheitliche Stoffe handelt; bei diesen Umsetzungen und beim Reinigen der Reaktionsprodukte können z. B. Fraktionierungen in geringem Maße erfolgen; deshalb sind nicht so genaue Werte wie bei niedermolekularen Stoffen zu erwarten.

Tabelle 2

Überführung von drei polymerhomologen Polyvinylacetaten in polymeranaloge Polyvinylalkohole und Umwandlung dieser in die Ausgangsacetate

Produkt Nr.	Polyvinylacetat		Polyvinylalkohole		Reacetyliertes Polyvinylacetat	
	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.
3	0,076	1770	0,095	1750	0,080	2100
4	0,061	1450	0,083	1450	0,068	1650
5	0,045	870	0,062	910	—	—

Es wurden uns weiter von der Technik eine Reihe von Polyvinylacetaten zur Verfügung gestellt und ebenso die aus diesen Acetaten erhaltenen Polyvinylalkohole (vgl. Produkt 6, 7, 8 und 10 der Tab. 3). Der Durchschnittspolymerisationsgrad dieser Produkte wurde durch osmotische Bestimmungen ermittelt. Nach Tab. 3 ist der Durchschnittspolymerisationsgrad der Polyvinylalkohole 6 und 7 geringer als der der Ausgangsacetate. Bei der Verseifung der Acetate in der Technik ist somit ein Abbau eingetreten, wohl deshalb, weil Luftsauerstoff nicht vollständig ausgeschlossen wurde. Die Polyvinylacetate 8 und 10[1]) sind dagegen scheinbar zu polymeranalogen Polyvinylalkoholen verseift worden. Die Übereinstimmung der Durchschnittspolymerisationsgrade der Acetate und Alkohole liegt aber wohl daran, daß beim Reinigen dieser leicht löslichen Polyvinylalkohole die niedermolekularen Anteile, die den Durchschnittspolymerisationsgrad der Alkohole herabgedrückt hätten, entfernt worden sind. Die verschiedenen technischen Polyvinylalkohole wurden dann unter den genannten Versuchsbedingungen acetyliert und in polymeranaloge Acetate verwandelt.

[1]) Produkt 8 wurde durch Umesterung mit Schwefelsäurekatalysator aus Vinnapas dargestellt. Produkt 10 wurde durch Verseifen von Mowilith N erhalten.

Tabelle 3

Verseifung von technischen Polyvinylacetaten zu technischen Polyvinylalkoholen und Überführung dieser in polymeranaloge Polyvinylacetate

Produkt Nr.	Polyvinylacetat		Polyvinylalkohole		Reacetyliertes Polyvinylacetat	
	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP osmot.
6	0,192	7500	0,104	2200	0,100	2250
7_I	0,150	5000	0,105	2450	0,104	2600
7_{II}	0,150	5000	0,100	2400	0,102	2450
8	0,031	650	0,042	700	0,031	650
10	0,030	650	0,042	700	0,030	650

Durch diese Versuche ist der makromolekulare Bau der Polyvinylacetate und Polyvinylalkohole nach den Methoden der organischen Chemie bewiesen; denn nur dann, wenn die Grundmoleküle durch Hauptvalenzen zu Makromolekülen gebunden sind, ist es verständlich, daß bei einem tiefgreifenden chemischen Eingriff wie dem der Verseifung oder Veresterung, der Polymerisationsgrad der Produkte sich nicht ändert. Bei einem micellaren Aufbau der Kolloidteilchen wäre diese Konstanz des Durchschnittspolymerisationsgrades unverständlich, da die Molkohäsionen[1]) der Stoffe sich je nach den Substituenten ihrer Moleküle stark ändern, also bei Alkoholen ganz andere Größe besitzen als bei Estern. Da sich das Verhalten aller anderen Polyvinylderivate, der Polyacrylester, Polymethacrylester, Polyvinylketone, Polyvinylchloride nicht wesentlich von dem der Polyvinylalkohole und Polyvinylacetate unterscheidet, so ist bei sämtlichen Polyvinylderivaten ein makromolekularer Bau der Kolloidteilchen anzunehmen.

2. Darstellung der Polyvinylacetate

Zu den Versuchen wählten wir ein Polyvinylacetat, das sich aus dem monomeren Produkt durch langes Stehen bei Zimmertemperatur ohne Zusatz von Katalysatoren gebildet hatte; denn für die nachher beschriebenen Versuche zur Bestimmung der K_m-Konstante benötigten wir ein Material, das sich zum Unterschied von den technischen Polyvinylacetaten unter möglichst milden Bedingungen, also ohne Zusatz von

[1]) M. Dunkel, Z. physik. Chem. Abt. A **138**, 42 (1928).

Katalysatoren und ohne Erhitzen sich gebildet hatte. Dieses zähe, glasklare Polyvinylacetat wurde in viel Benzol gelöst und aus dieser hochviscosen Lösung durch Zusatz von Petroläther fraktioniert ausgefällt. Dabei scheidet sich das Produkt als schleimige Masse aus[1]). Die einzelnen so erhaltenen Fraktionen können dann durch Umfällung in faserige Produkte verwandelt werden, die sich leicht verarbeiten lassen. Dazu wird eine konz. Lösung derselben in Benzol in feinem Strahl unter Turbinierung in der Kälte in Petroläther ausfließen lassen und so eine faserförmige Ausfällung der Polyvinylacetate erreicht. Durch sofortiges Auswaschen mit Petroläther wird ein Verkleben der Fäden vermieden. Die fünf Fraktionen 1, 2, 3, 4, 5 stellen nach der Analyse reine Polyvinylacetate dar (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4

Analysen der verschiedenen Fraktionen von Polyvinylacetat[2]). Kältepolymerisat

Produkt Nr.	DP	% C	% H	% Acetyl
1	7200	56,3	7,3	—
2	3650	56,3	7,3	—
3	1850	56,2	7,3	50,1
4	1450	56,3	7,4	50,4
5	870	56,2	7,1	49,9
	Berechnet:	55,8	7,0	50,0

Die technischen Polyvinylacetate wurden durch Umfällen gereinigt und ebenfalls analysiert und zeigen die richtige Zusammensetzung.

Tabelle 5

Analysen von technischen Polyvinylacetaten

Produkt Nr.	DP	% C	% H	% Acetyl
6	7500	56,3	7,4	—
7	5000	56,2	7,2	—
8	650	56,2	7,0	—
9	850	—	—	—
10	650	56,0	7,5	50,0
	Berechnet:	55,8	7,0	50,0

[1]) Vgl. G. V. Schulz u. H. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) im Druck. „Über die Ausscheidung von hochpolymeren Produkten".

[2]) Sämtliche Analysen wurden in der mikrochemischen Abteilung des Institutes von Herrn Dr. S. Kautz ausgeführt.

3. Darstellung von Polyvinylalkoholen

Die Polyvinylacetate lassen sich durch verdünntes Alkali leicht zu Polyvinylalkoholen verseifen[1]). Um polymeranaloge Umsetzungen zu erreichen, darf man diese Verseifung nicht mit wäßrigen Alkalien vornehmen, da die niederpolymeren Polyvinylalkohole in Wasser relativ leicht löslich sind, und sich so eine Fraktionierung derselben schwer vermeiden läßt. Weiter muß, wie gesagt, die Verseifung wegen der Empfindlichkeit der Polyvinylalkohole gegen Sauerstoff in alkalischer Lösung unter peinlichstem Luftausschluß ausgeführt werden. Zur Gewinnung polymeranaloger Alkohole aus den Acetaten führten wir die Verseifung in Dioxanlösung mit alkoholischer Natronlauge durch. In diese Dioxanlösung wurde die doppelte der zur Verseifung berechnete Menge alkoholischer Natronlauge, die unter peinlichstem Luftausschluß hergestellt war, unter Umschütteln zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich rötlich und nach kurzer Zeit schied sich der Polyvinylalkohol als gequollene Masse aus. Nach 3-stündigem Schütteln in der Kälte wurde mit kalter 2n-Essigsäure angesäuert; dabei schlug die Farbe der rotbraunen Flüssigkeit in schwach Gelb um. Der Polyvinylalkohol konnte dann unter besonderen Vorsichtsmaßregeln abfiltriert werden. Zum Entfernen von Natriumacetat wurde derselbe mit wenig Eiswasser gewaschen. Nach der Analyse haben die so erhaltenen Alkohole nur einen geringen Acetylgehalt und sind fast aschefrei (vgl. Tab. 6).

4. Acetylierung der Polyvinylalkohole

Nach früheren Versuchen läßt sich der Polyvinylalkohol durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink nicht völlig verestern[2]). Wendet man die bei Polysacchariden erfolgreiche Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin

---

[1]) Vgl. W. O. Herrmann u. W. Haehnel, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1658 (1927); H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1782 (1927).

[2]) H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1782 (1927); H. Staudinger u. A. Schwalbach, Liebigs Ann. Chem. **488**, 8 (1931).

Tabelle 6

Analyse der einzelnen Fraktionen von Polyvinylalkohol

Produkt [1]) Nr.	DP	% C	% H	% Acetyl	% Aschengehalt
3 A	1750	54,2	9,4	1,1	0,6
4 A	1450	54,5	9,1	1,0	0,5
5 A	910	54,8	9,0	1,0	0,3
6 A	2200	54,5	9,0	5,3	3,4
7 A_1	2450	53,5	9,5	5,1	4,8
7 A_2	2400	53,9	8,6	6,8	4,2
9 A	700	53,2	9,3	1,9	1,1
10 A	700	54,0	9,2	1,6	0,8
	Berechnet:	54,5	9,1	0	

an [2]), so können Polyvinylalkohole in polymeranaloge Polyvinylacetate übergeführt werden, die fast vollständig acetyliert sind. Die Polyvinylalkohole selbst lösen sich nicht im Acetylierungsgemisch; da Polyvinylacetate in demselben löslich sind, so kann man die Beendigung der Acetylierung daran erkennen, daß Lösung erfolgt ist; dies ist ungefähr nach 20-tägigem Erhitzen auf 60° der Fall. Danach werden die Polyvinylacetate durch Eingießen in Wasser isoliert und durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Leichtbenzin gereinigt.

Tabelle 7

Produkt [3]) Nr.	DP	% C	% H	% Acetyl
3 R	2100	56,0	7,1	49,7
4 R	1650	56,1	7,1	48,0
6 R	2250	56,0	7,2	49,6
7 R	2600	55,9	7,0	47,3
9 R	650	55,3	7,3	49,7
10 R	650	55,0	7,4	49,9
	Berechnet:	55,8	7,0	50,0

[1]) Mit A werden die Alkohole bezeichnet, die aus den Vinylacetaten der Tab. 4 und 5 durch Verseifen erhalten wurden.

[2]) H. Pringsheim u. M. Lassmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1409 (1922); M. Bergmann u. E. Knehe, Liebigs Ann. Chem. 452, 141 (1927); H. Friese u. F. A. Smith, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1975 (1928).

[3]) Mit R werden die Vinylacetate bezeichnet, die aus den entsprechenden Alkoholen der Tab. 6 durch Reacetylierung erhalten wurden.

5. Osmotische Bestimmungen der Molekulargewichte von Polyvinylacetaten

Lösungen der Polyvinylacetate und Polyvinylalkohole gehorchen als Linearkolloide nicht dem van't Hoff'schen Gesetz, sondern die p/c-Werte nehmen mit wachsender Konzentration zu. Dadurch unterscheiden sich diese charakteristisch von denen der niedermolekularen Stoffe und der Sphärokolloide[1]). Trotz der Inkonstanz der p/c-Werte kann man aus osmotischen Messungen das Molekulargewicht berechnen; einmal kann man durch graphische Extrapolation den limes-Wert ermitteln[2]), weiter kann man nach G. V. Schulz[3]) zur Berechnung der Molekulargewichte die abgeänderte van der Waals'sche Gleichung benutzen:

$$M = \frac{R.T.c}{p\,(1 - c\,s)} \tag{2}$$

Dabei bedeutet c die Konzentration der Lösung in g/Liter, p den osmotischen Druck, M das Molekulargewicht und s das spezifische Covolumen, das 1 g Substanz in der Lösung einnimmt. Das spezifische Covolumen steht mit dem osmotischen Druck durch folgende Gleichung in Beziehung:

$$p = K.s^{-\nu} \tag{3}$$

Dabei sind K und ν Konstanten, deren Größe sich durch graphische Auswertung der osmotischen Messungen von relativ niedermolekularen Produkten ermitteln läßt. Die Ausführung der Messungen geschah in der von G. V. Schulz beschriebenen Apparatur[4]). In der graphischen Darstellung (Abb. 1) sind die p/c-Werte einer Reihe polymerhomologer Polyvinylacetate bei wachsender Konzentration in Acetonlösung aufgetragen.

---

[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2336 (1935).

[2]) W. Ostwald, Kolloid-Z. 49, 60 (1929); vgl. weiter A. Dobry, Kolloid-Z. 81, 190 (1937).

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 176, 317 (1936).

[4]) Bei relativ niedermolekularen Produkten können kleinere Moleküle durch die Membrane durchdiffundieren; alsdann sinkt der osmotische Druck. Man kann aber auch solche Messungen zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzen, wenn man die Konzentration der Lösung nach beendeter Messung bestimmt.

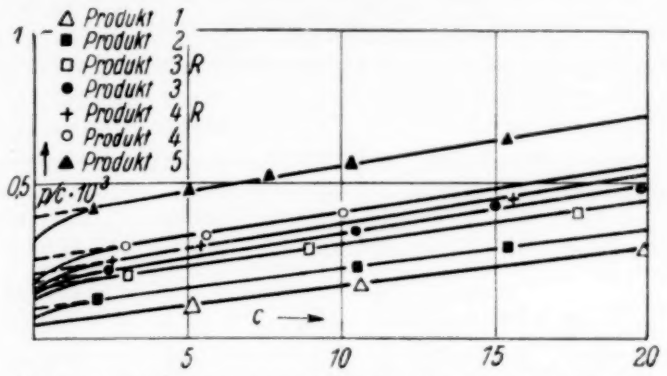


Abb. 1. p/c-Kurve der Polyvinylacetate in Aceton.
(Punktierte Linien = Extrapolation der p/c-Werte nach Null)

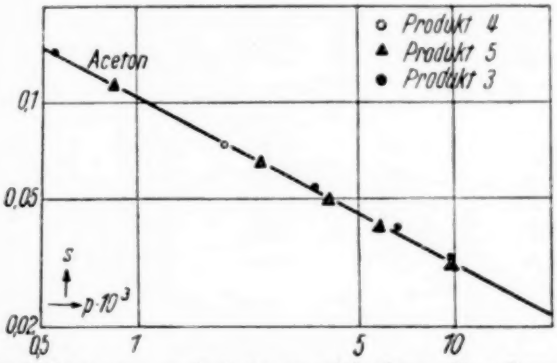


Abb. 2. Beziehungen zwischen spezifischem Covolumen (s) und osmotischem Druck bei Polyvinylacetaten in Aceton

Tabelle 8

Osmotische Messungen von Polyvinylacetat in Aceton bei 27° C

Produkt Nr.	c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s aus Abb. 2	DM*) aus s-Werten	DP**)
1	5,18	0,57	0,11	0,13	680 000	
	10,60	1,84	0,17	0,074	650 000	
	20,12	6,27	0,30	0,039	600 000	
					640 000	7400
2	1,96	0,25	0,13	0,210	325 000	
	10,50	2,45	0,23	0,064	325 000	
	15,40	4,59	0,30	0,047	300 000	
					315 000	3650
3	2,42	0,54	0,22	0,140	169 000	
	10,50	3,68	0,35	0,054	162 000	
	15,06	6,61	0,44	0,039	136 000	
	20,13	9,86	0,49	0,032	140 000	
					152 000	1800

*) DM = Durchschnittsmolekulargewicht.
**) DP = Durchschnittspolymerisationsgrad.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Produkte Nr.	c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s aus Abb. 2	DM*) aus s-Werten	DP**)
3 R	3,05	0,64	0,21	0,13	194 000	
	8,92	2,70	0,30	0,060	176 000	
	17,85	7,31	0,41	0,037	176 000	
					182 000	2100
4	2,95	0,84	0,29	0,114	128 000	
	5,61	1,87	0,33	0,074	129 000	
	10,04	4,12	0,41	0,050	121 000	
					126 000	1450
4 R	2,45	0,61	0,25	0,133	146 000	
	5,61	1,60	0,29	0,082	157 000	
	15,00	6,85	0,45	0,038	127 000	
					143 000	1650
5	1,99	0,84	0,42	0,112	75 000	
	5,00	2,45	0,49	0,065	74 500	
	7,60	4,04	0,53	0,050	74 600	
	10,32	5,81	0,56	0,042	77 000	
	15,40	9,87	0,64	0,032	75 600	
					75 000	870
Technische Produkte:						
6	7,75	1,15	0,15	0,096	640 000	
	9,99	1,70	0,17	0,078	600 000	
	16,10	3,70	0,22	0,052	660 000	
					635 000	7500
6 R	5,10	1,27	0,25	0,094	190 000	
	14,90	5,60	0,38	0,045	197 000	
					194 000	2250
7 R	5,07	1,18	0,23	0,094	200 000	
	10,29	2,85	0,28	0,060	230 000	
	15,80	5,21	0,33	0,044	240 000	
					225 000	2600

*) DM = Durchschnittsmolekulargewicht.
**) DP = Durchschnittspolymerisationsgrad.

Die Durchschnittsmolekulargewichte der Polyvinylacetate, die aus den limes-Werten berechnet sind, weichen nicht sehr stark von denen nach Formel (2) ermittelten ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt (vgl. Tab. 9). Die graphische Extrapolation ist allerdings gerade bei hochmolekularen Produkten unsicher; darum wurden für die Berechnungen der K_m-Konstante die nach Formel (2) ermittelten Werte benutzt.

Tabelle 9

Vergleich der Molekulargewichte von Polyvinylacetaten nach der limes-Methode und nach Formel (2)

Produkt Nr.	lim p/c	DM nach lim p/c	DM aus s-Werten
2	0,10	246 000	315 000
3	0,18	137 000	152 000
3 R	0,15	165 000	182 000
4	0,25	98 000	126 000
4 R	0,21	117 000	143 000
5	0,40	61 500	75 000

6. Osmotische Messungen an Polyvinylalkoholen

Die osmotischen Messungen von Polyvinylalkoholen wurden in wäßriger Lösung durchgeführt; die graphische Darstellung (Abb. 3) zeigt den Anstieg der p/c-Werte mit wachsender Konzentration.

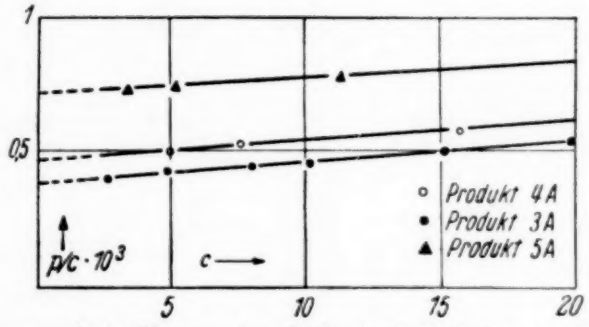


Abb. 3. p/c (c)-Kurve der Polyvinylalkohole in Wasser (Punktierte Linie = Extrapolation der p/c-Werte nach Null)

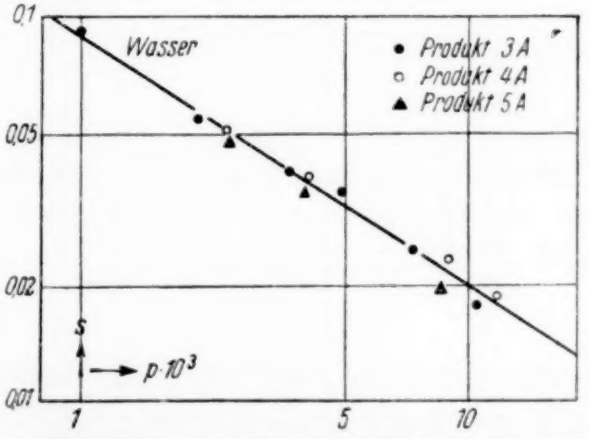


Abb. 4. Beziehung zwischen spezifischem Covolumen (s) und osmotischem Druck von Polyvinylalkoholen in Wasser

Tabelle 10

Osmotische Messungen von Polyvinylalkoholen in Wasser bei 27° C

Produkt Nr.	c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s aus Abb. 4	DM aus s-Werten	DP
3 A	2,56	1,04	0,40	0,087	79 000	
	4,84	2,07	0,43	0,055	78 000	
	8,00	3,62	0,45	0,039	79 000	
	10,04	4,85	0,46	0,031	77 000	
	15,07	7,54	0,50	0,024	77 000	
	20,18	10,80	0,53	0,018	73 000	
					77 000	1750
4 A	4,93	2,47	0,50	0,050	65 000	
	7,50	3,96	0,53	0,036	64 000	
	15,70	9,15	0,58	0,021	63 000	
	20,30	12,45	0,61	0,017	62 000	
					64 000	1450
5 A	3,33	2,44	0,73	0,049	40 000	
	5,12	3,86	0,75	0,036	40 000	
	11,24	8,76	0,78	0,021	41 000	
					40 000	910
Technische Produkte:						
6 A	4,80	1,68	0,35	0,062	100 000	
	15,10	6,35	0,42	0,026	96 000	
					98 000	2200
7 A_1	5,67	1,91	0,33	0,058	108 000	
	10,30	3,80	0,36	0,037	108 000	
					108 000	2450
7 A_2	5,36	1,70	0,32	0,062	115 000	
	9,85	4,00	0,41	0,036	94 000	
					104 000	2400

7. Bestimmung der K_m-Konstante von Polyvinylacetaten

Bei niedermolekularen Produkten mit Fadenmolekülen, ebenso bei Cellulose und Cellulosederivaten, besteht zwischen der Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen und dem Polymerisationsgrad P folgender Zusammenhang:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P \tag{4}$$

Dabei ist η_{sp} die spezifische Viscosität, c die Konzentration in g/Liter, K_m eine Konstante[1]). Diese sollte für Polyvinylverbin-

[1]) Vgl. die Zusammenstellung in H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", in der Sammlung „Wissenschaft", Verlag Vieweg, 1940.

dungen auf Grund von Viscositätsmessungen an niedermolekularen Stoffen in Acetonlösung $1{,}85 \cdot 10^{-5}$ betragen[1]). Zur Bestimmung der η_{sp} - Werte wurden Viscositätsmessungen im Ostwaldschen Viscosimeter in Aceton bei 20° im Gebiet der Sollösungen durchgeführt.

Tabelle 11

Viscositätsmessungen an Polyvinylacetaten in Aceton bei 20° C

Produkt Nr.	DP aus s-Werten	c g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
1	7400	0,47	1,088	0,187
		0,56	1,101	0,180
2	3650	1,09	1,102	0,094
		1,08	1,102	0,094
3	1800	1,86	1,142	0,076
		1,46	1,111	0,076
3 R	2100	1,05	1,084	0,080
		1,68	1,134	0,080
4	1450	1,70	1,103	0,061
		1,82	1,113	0,062
4 R	1650	1,79	1,120	0,067
		1,39	1,094	0,068
5	870	2,67	1,121	0,045
		2,68	1,117	0,044
Technische Produkte:				
6	7500	0,66	1,120	0,182
		0,49	1,091	0,186
6 R	2250	0,82	1,081	0,099
		1,24	1,127	0,102
7	5000	1.00	1.155	0,155
		0,56	1,082	0,146
7 R	2600	0,93	1,099	0,106
		0,90	1,091	0,101
8	500	4,95	1,157	0,032
		4,60	1,139	0,030
8 R	500	5,15	1,163	0,032
		4,00	1,126	0,031

[1]) Die $K_{äqu}$ - Konstante für Methyläthylketonlösungen beträgt $0{,}93 \cdot 10^{-4}$. Da man annehmen kann, daß die $K_{äqu}$-Konstante in Aceton ungefähr die gleiche ist wie in Methyläthylketon, so ergibt sich bei zwei Kettengliedern im Grundmolekül eine K_m-Konstante von $1{,}86 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Produkt Nr.	DP aus s-Werten	c g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
Technische Produkte:				
9	750	2,95	1,114	0,039
		2,70	1,105	0,039
9 R	550	4,02	1,127	0,032
		4,56	1,152	0,033
10	500	2,89	1,085	0,030
		4,34	1,131	0,030
10 R	550	4,55	1,156	0,034
		2,68	1,091	0,034

Berechnet man aus den Viscositätsmessungen der Tab. 11 und den osmotischen Messungen der Tab. 8 die K_m-Konstante, so ist dieselbe wesentlich kleiner als die oben berechnete. Sie hat außerdem einen Gang und nimmt von den höhermolekularen Produkten zu den niedermolekularen ab.

Tabelle 12

Bestimmung der K_m-Konstanten von Polyvinylacetaten in Aceton

Produkt Nr.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP aus s-Werten	$K_m \cdot 10^4$
1	0,184	7400	0,25
2	0,094	3650	0,26
3	0,076	1800	0,41
3 R	0,080	2100	0,38
4	0,061	1450	0,42
4 R	0,068	1650	0,41
5	0,045	870	0,52
Technische Produkte:			
6	0,182	7500	0,24
6 R	0,100	2250	0,44
7	0,150	5000	0,30
$7\,R_1$	0,104	2600	0,40
$7\,R_2$	0,102	2450	0,41

8. Bestimmung der K_m-Konstante von Polyvinylalkoholen

Zur Bestimmung der K_m-Konstante wurden Viscositätsmessungen in wäßriger Lösung durchgeführt. Bei niedermolekularen Produkten ließ sich bisher die K_m-Konstante in Wasser noch nicht genau berechnen. Nach Viscositätsmessungen von

Polyäthylenoxyd in Wasser muß die K_m-Konstante ungefähr einen Wert von 2.10^{-4} besitzen [1]).

Tabelle 13

Viscositätsmessungen an Lösungen von Polyvinylalkohol in Wasser bei 20°

Produkt Nr.	DP aus s-Werten	c g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
3 A	1750	1,35	1,130	0,096
		1,04	1,098	0,094
4 A	1450	1,44	1,122	0,085
		1,19	1,098	0,082
5 A	910	1,75	1,111	0,063
		1,78	1,111	0,062
Technische Produkte:				
6 A	2200	1,62	1,170	0,105
		1,37	1,141	0,103
7 A_1	2450	1,71	1,175	0,102
		1,15	1,125	0,108
7 A_2	2400	1,71	1,170	0,100
		1,37	1,141	0,103
8 A	700	2,30	1,097	0,042
		2,60	1,113	0,043
9 A	700	2,05	1,085	0,041
		2,56	1,108	0,042
10 A	700	2,24	1,095	0,042
		2,82	1,118	0,042

Bestimmt man aus Viscositätsmessungen der Tab. 13 und den osmotischen Messungen der Tab. 9 die K_m-Konstante, so ist sie ungefähr $^1/_4$ der errechneten.

Tabelle 14

Bestimmung der K_m-Konstante von Polyvinylalkohol in Wasser

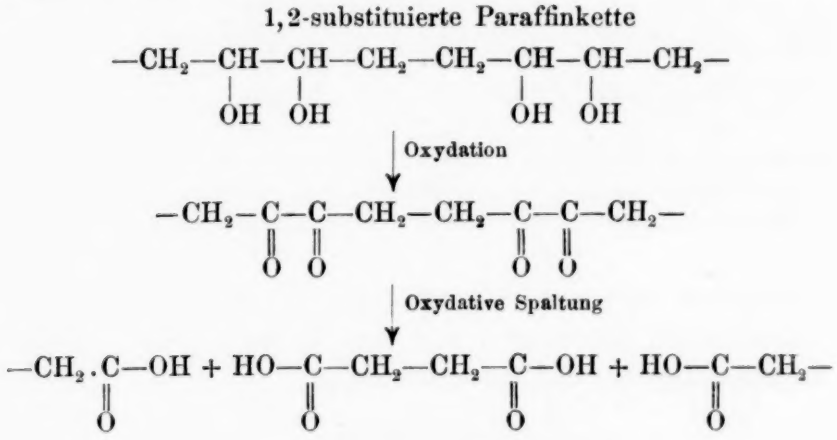
Produkt Nr.	η_{sp}/c	DP aus s-Werten	$K_m . 10^4$
3 A	0,095	1750	0,54
4 A	0,083	1450	0,57
5 A	0,062	910	0,68
Technische Produkte:			
6 A	0,104	2200	0,47
7 A_1	0,105	2450	0,43
7 A_2	0,100	2400	0,42
		Berechnet:	2,0

[1]) Infolge der Mäanderform der Polyäthylenoxydmoleküle ist die dort gefundene K_m-Konstante nicht ohne weiteres auf andere langkettige aliphatische Verbindungen übertragbar. Vgl. H. Staudinger u. Lohmann in H. Staudinger, „Die hochmolekularen org. Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer 1932, S. 287.

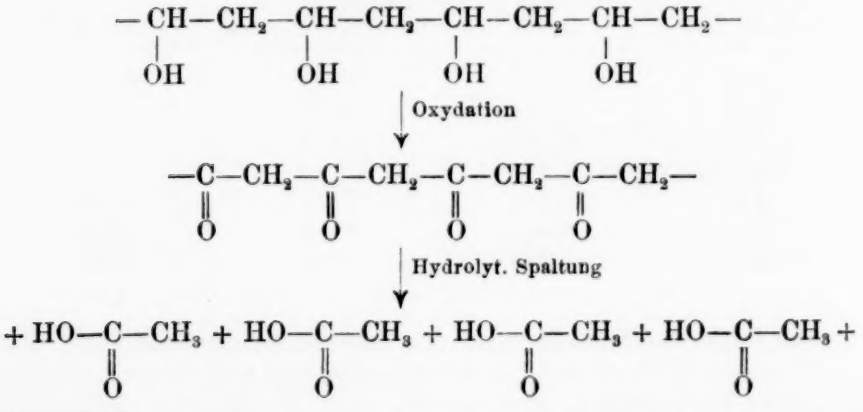
9. Oxydation von Polyvinylalkoholen

Die erheblichen Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten K_m-Werten für die K_m-Konstante bei Polyvinylacetaten und Polyvinylalkoholen können darauf beruhen, daß die Polymerisation des Vinylacetates nicht zu einfachen Fadenmolekülen führt, sondern es können infolge von noch unbekannten Nebenreaktionen Verzweigungen eintreten. Solche Verzweigungen sind bei der Polymerisation des Styrols zu Polystyrol beobachtet worden[1]). Wir hofften, durch Oxydation des Polyvinylalkohols Aufschluß über solche Verzweigungen erhalten zu können. Für den Polyvinylalkohol kommen zwei Formeln in Betracht, je nachdem die Polymerisation des Vinylacetates zu einer in 1,2- (Formel 1) oder 1,3-Stellung (Formel 2) substituierten Paraffinkette führt:

1. 1,2-substituierte Paraffinkette



2. 1,3-substituierte Paraffinkette



[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

Bei der Oxydation des in 1,2-Stellung substituierten Alkohols sollte Bernsteinsäure als Oxydationsprodukt entstehen; ein in 1,3-Stellung substituiertes Produkt liefert dagegen bei der Oxydation nur Essigsäure und Kohlendioxyd. Bei früheren Versuchen[1]) wurden Polyvinylalkohole mit Permanganatlösung oxydiert und neben geringen Mengen von Oxalsäure Spuren von Bernsteinsäure nachgewiesen, die aber nicht sicher identifiziert werden konnten. Danach tritt die Bildung einer in 1,2-Stellung substituierten Paraffinkette höchstens in untergeordneter Rolle auf. Zu dem gleichen Ergebnis über die Konstitution von Polyvinylderivaten kommen auch C. S. Marvel und C. E. Denoon[2]).

Wir beobachteten nun, daß Polyvinylalkohole durch 30%-iges Wasserstoffsuperoxyd beim Erwärmen leicht oxydiert werden; dabei bilden sich Essigsäure und Kohlendioxyd; Bernsteinsäure läßt sich auch nicht in Spuren nachweisen. Danach hat sich eine in 1,2-Stellung substituierte Paraffinkette nicht gebildet, auch wurden bei dieser Oxydation keine anderen Säuren aufgefunden. Aus solchen Nebenprodukten hofften wir, eventuell auf die Art der Verzweigung Rückschlüsse ziehen zu können.

III. Polyacrylsäuremethylester

1. Darstellung

Da die K_m-Werte der Polyvinylacetate und der Polyvinylalkohole sehr viel kleiner sind als die berechneten, so wurden noch von weiteren Polyvinylderivaten die K_m-Werte bestimmt, und zwar untersuchten wir Polyacrylsäuremethylester. Dieses Produkt hat heute als Imprägniermittel, Lackersatz für die Herstellung von Kabeln und Mehrschichtenglas in der Technik große Bedeutung[3]).

Der Acrylsäuremethylester polymerisiert sehr leicht. Die Polymerisation von reinem Acrylester kann sogar explosions-

[1]) H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsch chem. Ges. 60, 1782 (1927).

[2]) C. S. Marvel u. C. E. Denoon, J. Amer. chem. Soc. 60, 1045 (1938).

[3]) Diese Kunststoffe werden hergestellt von der Firma Röhm & Haas, A.-G. Darmstadt, ferner als Akronal von der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft Frankfurt.

artig verlaufen. Bei der Polymerisation von Methylester in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen erhält man ein Polymerisat, das ein begrenzt quellbares Kolloid ist. Beim Behandeln mit Lösungsmitteln quillt es stark unter Beibehaltung seiner Form, ohne vollständig in Lösung zu gehen. Es sind also, infolge unbekannter Nebenreaktionen, bei der Polymerisation Verknüpfungen zwischen den Fadenmolekülen erfolgt, die zu dreidimensionalen Makromolekülen geführt haben[1]). Die Unlöslichkeit dieses polymeren Acrylesters ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen wie die des Mischpolymerisates von Polystyrol und Divinylbenzol[2]). Lösliche Polyacrylester erhält man durch Polymerisation von Lösungen des monomeren Produktes in Toluol[3]). Eine 25%-ige Toluollösung wird nach mehrtägigem Erhitzen bei 100° hochviscos. Dabei ist der monomere Ester fast vollständig in polymeren übergegangen. Aus der Toluollösung wurde der polymere Ester durch Petrolätherzusatz ausgefällt.

Zur Fraktionierung wurde eine verd. Benzollösung dieses Polyacrylsäureesters unter Rühren so lange mit Benzin (Siedepunkt 80—100°) versetzt, bis eine Trübung auftrat. Der nach 12-stündigem Stehen sich absetzende klebrige Niederschlag wurde abdekantiert, zu der überstehenden Lösung weiter Petroläther bis zur Trübung zugesetzt und der ausgeschiedene Niederschlag wieder abgetrennt. Auf diese Weise wurde das Produkt in 4 Fraktionen zerlegt, die durch nochmaliges Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt wurden. Sämtliche Fraktionen des Polyacrylesters sind stark klebrig und lassen sich deshalb sehr schwer verarbeiten; die klebrige Konsistenz nimmt mit steigendem Molekulargewicht etwas ab[4]). Zur Analyse müssen die Präparate sehr lange, 2—3 Wochen, im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz gebracht werden.

---

[1]) W. Kern, Kunststoffe 28, 257 (1938).

[2]) H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1618 (1935).

[3]) H. Staudinger u. E. Urech, Helv. chim. Acta 12, 1107 (1929); H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 (1933).

[4]) H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. 502, 201 (1933).

Tabelle 15

Analysen der Fraktionen von Polyacrylsäuremethylester

Nr.	DP	Darstellung der Produkte		% C	% H
1	3750	Polymerisiert in 25%-iger Toluollösung bei 100° C	1. Fraktion	56,5	7,2
2	2350	desgl.	2. „	56,1	7,3
3	1450	„	3. „	56,1	7,2
4	870	„	4. „	56,1	7,2
			Berechnet:	55,8	7,0

2. Osmotische Messungen

Das Durchschnittsmolekulargewicht der vier Polyarcylester wurde durch Auswertung von osmotischen Bestimmungen nach der lim-Methode und nach der Formel von G. V. Schulz bestimmt.

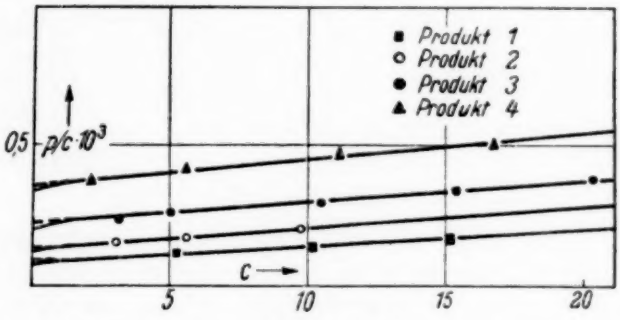


Abb. 5. p/c (c)-Kurve der Polyacrylsäuremethylester in Aceton. (Die punktierten Linien geben die Extrapolation der p/c-Werte nach Null an)

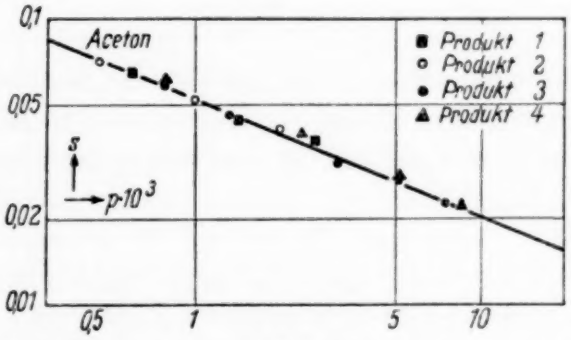


Abb. 6. Beziehung des spezifischen Covolumens (s) und des osmotischen Druckes von Polyacrylsäuremethylester in Aceton

Tabelle 16

Osmotische Messungen an Polyacrylsäuremethylester in Aceton bei 27° C

Produkt Nr.	c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s aus Abb. 6	DM aus s-Werten	DP
1	5,22	0,59	0,11	0,064	327 000	
	10,20	1,40	0,14	0,045	325 000	
	15,17	2,62	0,17	0,035	310 000	
					321 000	3750
2	3,03	0,46	0,15	0,071	208 000	
	5,67	0,99	0,17	0,052	205 000	
	9,71	0,98	0,20	0,039	197 000	
					200 000	2350
3	3,18	0,78	0,24	0,057	125 000	
	5,00	1,30	0,26	0,047	123 000	
	10,50	3,13	0,30	0,032	125 000	
	15,39	5,21	0,34	0,026	120 000	
	20,30	7,60	0,37	0,023	125 000	
					123 000	1450
4	2,10	0,79	0,38	0,058	74 200	
	5,60	2,35	0,42	0,037	73 900	
	11,10	5,21	0,47	0,027	74 500	
	16,70	8,64	0,52	0,022	75 200	
					74 500	870

Tabelle 17

Vergleich der Molekulargewichte von Polyacrylsäuremethylester in Aceton nach der lim-Methode und nach der Formel (2)

Produkt Nr.	lim p/c	DM aus lim p/c	DM aus s-Werten
1	0,09	272 000	321 000
2	0,13	189 000	200 000
3	0,23	107 000	123 000
4	0,37	66 000	74 500

Die nach beiden Methoden errechneten Molekulargewichte stimmen einigermaßen überein. Den weiteren Berechnungen wurden die nach der Formel (2) ermittelten Molekulargewichte zugrunde gelegt.

3. Bestimmung der K_m-Konstanten von Polyacrylsäuremethylester

Zur Ermittlung der K_m-Konstanten wurden die η_{sp}/c-Werte durch Viscositätsmessungen in Aceton bei 20° ermittelt.

Tabelle 18

Viscositätsmessungen an Polyacrylsäuremethylester in Aceton bei 20° C

Produkt Nr.	DP aus s-Werten	c g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
1	3750	0,047	1,055	0,117
		0,067	1,074	0,111
2	2350	1,16	1,086	0,074
		1,46	1,107	0,073
3	1450	2,04	1,106	0,052
		2,33	1,127	0,054
4	870	2,26	1,085	0,038
		3,32	1,130	0,039

Aus den η_{sp}/c-Werten und dem Durchschnittspolymerisationsgrad nach osmotischen Messungen erhält man die K_m-Werte der Tab. 19. Diese sind ein Fünftel der aus Viscositätsmessungen bei niedermolekularen Verbindungen errechneten; sie fallen weiter mit steigendem Molekulargewicht.

Tabelle 19

Bestimmung der K_m-Konstanten von Polyacrylsäuremethylester in Aceton

Produkt Nr.	Darstellung der Produkte	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP aus s-Werten	$K_m \cdot 10^4$
1	Polymerisiert b. 100° C 1. Fraktion	0,114	3750	0,31
2	„ 2. „	0,073	2350	0,31
3	„ 3. „	0,053	1450	0,37
4	„ 4. „	0,039	870	0,45
			Berechnet[1]:	2,0

IV. Polymethacrylsäuremethylester

1. Darstellung

Die K_m-Werte der Polyacrylsäuremethylester und der Polyvinylacetate sind wesentlich kleiner als die berechneten. Wie im Schlußabschnitt näher ausgeführt, kann diese Abweichung auf einer Verzweigung der Fadenmoleküle bei der Polymerisation beruhen. Derartige Nebenreaktionen können durch Wasserstoffabspaltung oder Wasserstoffwanderung bei der Polymerisation verursacht sein. Die Möglichkeit einfacher Nebenreaktionen kann bei der Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters geringer sein als bei den genannten Verbindungen, weil hier das α-ständige Wasserstoffatom methylsubstituiert ist. Darum könnte der Polymethacrylsäuremethylester

[1]) H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 707 (1935).

aus einfachen unverzweigten Fadenmolekülen bestehen. Für diese Annahme spricht weiter die Tatsache, daß dieser polymere Ester beim Erhitzen über 300° nahezu quantitativ entpolymerisiert[1]).

Diese Polymethacrylester spielen bekanntlich für Kunststoffe, vor allem als künstliche Gläser eine große Rolle[2]). Diese technischen Produkte wurden wegen ihres hohen Polymerisationsgrades nicht zur Untersuchung gewählt. Wir stellten vielmehr durch Polymerisation in Toluollösungen verschiedener Konzentration und bei verschiedener Temperatur Polymerisationsprodukte her, die einen geringeren Polymerisationsgrad als die technischen Produkte besitzen[3]). Die so gewonnenen Polymethacrylester wurden fraktioniert. Dazu wurden zu ungefähr 3%-igen Benzollösungen Petroläther bis zur Trübung zugesetzt.

Tabelle 20

Analyse der Polymethacrylsäuremethylester

Nr.	DP	Darstellung der Produkte		% C	% H
1	2600	Polymerisiert in 28,5%-iger Toluollösung bei 110° C	1. Fraktion	59,9	8,2
2	1540	Polymerisiert in 28%-iger Toluollösung bei 110° C	2. „	60,2	8,2
3	1130	Polymerisiert in 25%-iger Toluollösung bei 120° C	1. „	60,0	8,2
4	640	desgl.	2. „	60,4	8,1
5	250	„	3. „	60,4	8,2
6	1580	Polymerisiert in 50%-iger Toluollösung bei 150° C	1. „	60,4	8,1
7	540	desgl.	2. „	60,2	8,2
8	1500	Polymerisation des reinen Esters bei 230° C	1. „	60,7	8,2
9	770	desgl.	2. „	60,1	8,3
			Berechnet für $C_5H_8O_2$:	60,0	8,1

[1]) Die Bindung der Kettenkohlenstoffatome ist durch die benachbarte Carbonylgruppe gelockert; dadurch wird die Entpolymerisation erleichtert. Über die Allylgruppierungsregel vgl. H. Staudinger und A. Rheiner, Helv. Chim. Acta 7, 23 (1924). Ein weiteres Beispiel für diese Regel ist die leichte Entpolymerisation des Polystyrols. Vgl. H. Staudinger, E. Geiger u. E. Huber, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 263 (1929); H. Staudinger u. A. Steinhofer, Liebigs Ann. Chem. 517, 41 (1935); Über die Verkrackung des Kautschuks, H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1205 (1929); H. Staudinger u. F. Bondy, Liebigs Ann. Chem. 468, 5 (1929).

[2]) Plexiglas der Firma Röhm & Haas, A.-G. Darmstadt.

[3]) Über den Einfluß der Polymerisationstemperatur auf den Durchschnittspolymerisationsgrad vgl. G. V. Schulz u. E. Husemann, Angew. Chem. 50, 770 (1937).

Nach $^1/_2$-stündigem Stehen in der Kälte wurde der Niederschlag abdekantiert und aus der überstehenden Lösung durch einen erneuten Petrolätherzusatz eine weitere Fraktion ausgefällt. Jede Fraktion wurde dann nochmals durch Umfällen gereinigt. Die so erhaltenen weißen Produkte haben eine faserige Beschaffenheit und lassen sich deshalb viel leichter verarbeiten und leichter trocknen als die klebrigen Polyacrylester.

2. Osmotische Messungen

Osmotische Messungen wurden in Aceton und Chloroform vorgenommen, die Molekulargewichte wurden einmal nach der

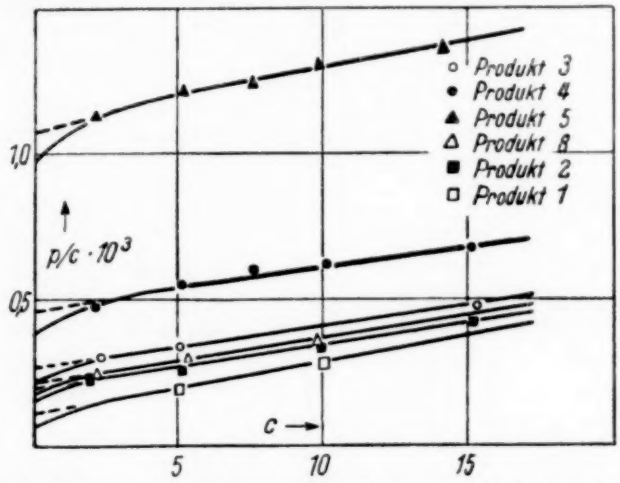


Abb. 7. p/c (c)-Kurve der Polymethacrylsäuremethylester in Chloroform (Die punktierte Linie = Extrapolation der p/c-Werte nach Null)

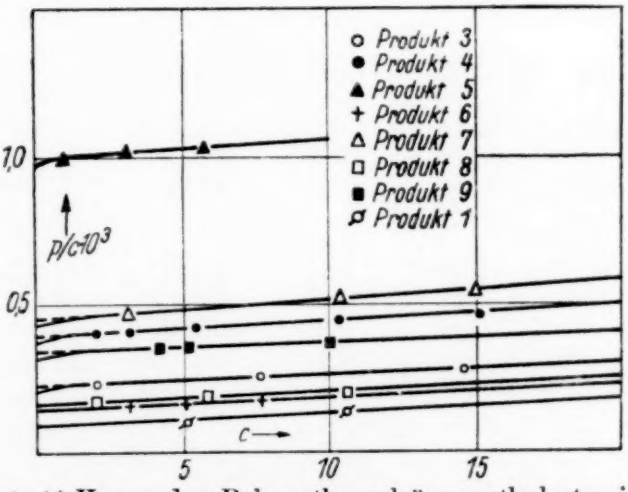


Abb. 8. p/c (c)-Kurve der Polymethacrylsäuremethylester in Aceton (Punktierte Linie = Extrapolation der p/c Werte nach Null)

lim-Methode und weiter nach der Formel (2) S. 272 ermittelt. Im folgenden geben wir eine Reihe erster Resultate an, die dazu dienten, die ungefähre Größe der Molekulargewichte und der K_m-Konstante zu ermitteln[1]).

Tabelle 21

Osmotische Messungen an Polymethacrylsäuremethylester in Chloroform bei 27° C

Produkt Nr.	c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s korrigiert	DM aus s-Werten	DP
1	5,00	0,95	0,19	0,105	270 000	
	10,01	2,75	0,28	0,060	230 000	
					250 000	2500
2	2,05	0,47	0,23	0,15	155 000	
	5,10	1,33	0,26	0,087	170 000	
	9,88	3,34	0,34	0,053	152 000	
	15,10	6,34	0,42	0,038	139 000	
					154 000	1540
3	2,31	0,70	0,30	0,123	114 000	
	5,00	1,72	0,34	0,074	114 000	
	15,25	7,31	0,48	0,036	114 000	
					114 000	1140
4	2,08	1,01	0,48	0,10	63 900	
	5,13	2,83	0,55	0,058	63 600	
	7,66	4,54	0,59	0,045	63 400	
	10,07	6,25	0,62	0,038	64 000	
	15,10	10,30	0,68	0,029	64 000	
					64 000	640
5	2,12	2,39	1,13	0,064	25 200	
	5,16	6,27	1,21	0,038	25 200	
	7,53	9,35	1,24	0,031	25 700	
	9,90	12,90	1,30	0,025	25 100	
	14,18	19,40	1,36	0,020	25 200	
					25 300	250
8	2,04	0,50	0,25	0,147	144 000	
	5,28	1,58	0,30	0,080	142 000	
	9,90	3,44	0,35	0,052	146 000	
					144 000	1440

[1]) Eine ausführliche Mitteilung über die Molekulargewichte der Polymethacrylsäureester und der sich ableitenden K_m-Konstante wird demnächst von G. V. Schulz u. A. Dinglinger an gleicher Stelle veröffentlicht.

Tabelle 22

Osmotische Messungen an Polymethacrylsäuremethylester in Aceton bei 27° C

Produkt Nr.	c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s korrigiert	DM aus s-Werten	DP
1	5,08	0,57	0,11	0,036	270 000	
	10,60	1,45	0,14	0,023	240 000	
					260 000	2600
3	2,00	0,47	0,24	0,040	114 000	
	7,55	1,93	0,26	0,020	113 500	
	14,59	4,05	0,28	0,015	112 000	
					113 000	1130
4	2,00	0,82	0,41	0,031	64 000	
	3,11	1,29	0,42	0,024	64 000	
	5,24	2,24	0,43	0,019	64 000	
	10,27	4,60	0,45	0,014	64 000	
	15,13	7,00	0,46	0,011	64 000	
					64 000	640
5	1,00	1,0	1,0	0,028	25 300	
	3,12	3,20	1,02	0,016	25 300	
	5,70	5,94	1,04	0,012	25 600	
					25 300	250
6	3,02	0,51	0,17	0,039	162 000	
	5,00	0,92	0,18	0,029	156 000	
	7,52	1,45	0,19	0,023	154 000	
					158 000	1580
7	3,09	1,45	0,47	0,023	56 000	
	10,30	5,36	0,52	0,012	54 600	
	14,95	8,22	0,55	0,010	53 000	
					54 300	540
8	1,98	0,36	0,18	0,046	149 000	
	5,75	1,12	0,19	0,026	149 000	
	10,50	2,13	0,20	0,019	152 000	
					150 000	1500
9	4,15	1,50	0,36	0,023	75 200	
	5,04	1,83	0,36	0,021	75 700	
	9,75	3,57	0,37	0,015	79 000	
					77 000	770

In der folgenden Tab. 23 werden die Molekulargewichte der Polymethacrylsäuremethylester in Aceton und Chloroform, die sich nach der lim-Methode und nach der Formel (2) S. 272 errechneten, zusammengestellt. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte stimmen ungefähr überein. Zur

Berechnung der K_m-Konstante benutzten wir das Mittel der Molekulargewichte, die sich nach der Formel von G. V. Schulz in Aceton und Chloroform ergeben.

Tabelle 23

Vergleich der Molekulargewichte von Polymethacrylsäuremethylester in Aceton und Chloroform nach lim-Werten und nach der Formel von G. V. Schulz

Produkt Nr.	Aceton			Chloroform		
	lim p/c	DM nach lim p/c	DM aus s-Werten	lim p/c	DM nach lim p/c	DM aus s-Werten
1	0,10	250 000	260 000	0,11	220 000	250 000
2	—	—	—	0,20	123 000	154 000
3	0,24	102 000	113 000	0,27	91 000	114 000
4	0,40	61 500	64 000	0,46	53 000	64 000
5	1,0	24 600	25 300	1,07	23 000	25 300
6	0,16	154 000	158 000	—	—	—
7	0,45	54 000	54 300	—	—	—
8	0,16	159 000	150 000	0,21	117 000	144 000
9	0,35	70 000	77 000	—	—	—

3. K_m-Werte von Polymethacrylsäuremethylester

Viscositätsmessungen an Lösungen der verschiedenen Polymethacrylsäuremethylester wurden in Chloroform und Aceton bei 20° C vorgenommen. Die Chloroformlösungen sind allgemein sehr viel viscoser als die Acetonlösungen, und zwar ist das Verhältnis der η_{sp}/c-Werte der Chloroformlösung und der Acetonlösung nahezu konstant. In Chloroform sind die Polymethacrylester viel leichter löslich als in Aceton, und wir finden auch hier wieder die früheren Beobachtungen bestätigt, daß die Viscosität von Lösungen hochpolymerer Stoffe in guten Lösungsmitteln, in denen die Fadenmoleküle stark solvatisiert sind, höher ist als in schlechten Lösungsmitteln[1]) (vgl. Tab. 24).

Aus den η_{sp}/c-Werten und den nach der osmotischen Methode bestimmten Durchschnittspolymerisationsgraden errechneten wir für Polymethacrylsäuremethylester die K_m-Werte der Tab. 25. Diese Werte sind in Chloroform wesentlich höher als in Aceton. In beiden Lösungsmitteln zeigen sie einen Gang und sind bei hochmolekularen Produkten kleiner als bei niedermolekularen. In allen Fällen sind hier wie bei den Polyacryl-

[1]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A 171, 129 (1934).

Tabelle 24

Viscositätsmessung an Polymethacrylsäuremethylester in Chloroform und Aceton bei 20° C

Produkt Nr.	DP aus *s*-Werten	Lösungsmittel	*c* g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Verhältnis $\frac{\eta_{sp}}{c}$ Chloroform–Aceton
1	2500	$CHCl_3$	0,80	1,100	0,125	2,4
			1,06	1,136	0,127	
	2600	Aceton	2,77	1,143	0,051	
			1,54	1,082	0,053	
2	1540	$CHCl_3$	1,29	1,119	0,092	2,4
			2,11	1,185	0,089	
	—	Aceton	2,09	1,080	0,038	
			3,81	1,150	0,039	
3	1140	$CHCl_3$	0,84	1,070	0,083	2,1
			1,93	1,160	0,083	
	1130	Aceton	2,34	1,089	0,038	
			3,78	1,153	0,040	
4	640	$CHCl_3$	1,58	1,090	0,057	2,1
			2,78	1,153	0,055	
	640	Aceton	4,24	1,111	0,026	
			3,24	1,084	0,026	
5	250	$CHCl_3$	5,06	1,130	0,026	1,9
			3,32	1,088	0,027	
	250	Aceton	13,11	1,182	0,014	
			6,64	1,091	0,014	
6	—	$CHCl_3$	1,10	1,094	0,086	2,2
			1,30	1,114	0,088	
	1580	Aceton	3,40	1,140	0,041	
			2,07	1,079	0,038	
7	—	$CHCl_3$	1,89	1,093	0,049	2,1
			2,31	1,115	0,050	
	540	Aceton	5,16	1,121	0,023	
			3,15	1,075	0,024	
8	1440	$CHCl_3$	1,18	1,110	0,093	2,2
			1,00	1,090	0,090	
	1500	Aceton	2,72	1,114	0,042	
			2,39	1,098	0,041	
9	—	$CHCl_3$	1,20	1,082	0,068	2,2
			1,90	1,130	0,069	
	770	Aceton	4,11	1,127	0,031	
			3,20	1,103	0,032	

estern und Polyvinylacetaten die K_m-Werte bedeutend kleiner als die errechneten[1]).

[1]) Über die bei Paraffinen berechneten K_m-Konstanten vgl. H. Staudinger u. F. Staiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935), Tab. 14.

Tabelle 25

Bestimmung der K_m-Konstante von Polymethacrylsäuremethylester in Chloroform und Aceton

Produkt Nr.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Chloroform		$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Aceton	$K_m \cdot 10^4$
		DP aus s-Werten	$K_m \cdot 10^4$		DP aus s-Werten	
1. Polymer. bei 110° C						
1. Fraktion	0,126	2500	0,50	0,051	2600	0,19
6. Polymer. bei 150° C						
1. Fraktion	0,087	1580	0,55	0,040	1580	0,25
2. Polymer. bei 110° C						
2. Fraktion	0,090	1540	0,58	0,039	1540	0,25
8. Polymer. bei 220° C						
1. Fraktion	0,091	1440	0,63	0,041	1500	0,27
3. Polymer. bei 120° C						
1. Fraktion	0,083	1140	0,73	0,039	1130	0,35
9. Polymer. bei 220° C						
2. Fraktion	0,069	770	0,90	0,031	770	0,40
4. Polymer. bei 120° C						
2. Fraktion	0,056	640	0,88	0,026	640	0,40
7. Polymer. bei 150° C						
2. Fraktion	0,050	540	0,92	0,023	540	0,43
5. Polymer. bei 120° C						
3. Fraktion	0,027	250	1,10	0,014	250	0,56
Berechnet aus Paraffinen:			2,14			2,0

V. Auswertung der Ergebnisse

Nach den vorstehenden Untersuchungen ist das Viscositätsgesetz der linearmakromolekularen Stoffe für Polyvinylacetate, Polymethacrylester und Polyacrylester nicht gültig. Das gleiche Ergebnis wurde auch früher bei den Polyvinylchloriden erhalten[1]). Berechnet man bei diesen Verbindungen aus den auf osmotischem Weg bestimmten Durchschnittspolymerisationsgraden und den durch Viscositätsmessungen in Sollösungen ermittelten η_{sp}/c-Werten die K_m-Werte nach Gleichung (4), so sind diese nicht konstant, sondern sie haben einen Gang, und zwar nehmen sie von den niedermolekularen Produkten bis zu den höchstmolekularen Produkten kontinuierlich ab. Dies zeigt folgende graphische Darstellung (Abb. 9).

Die K_m-Werte der höchstmolekularen Verbindungen sind sehr viel kleiner, als sie sich bei niedermolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen ähnlichen Baues errechnen. Wie schon

[1]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

angeführt, erhält man aus Viscositätsmessungen von solchen Verbindungen einen K_m-Wert in Acetonlösung von $2{,}0.10^{-4}$, in Chloroformlösung von $2{,}14.10^{-4}$. Berechnet man mittels

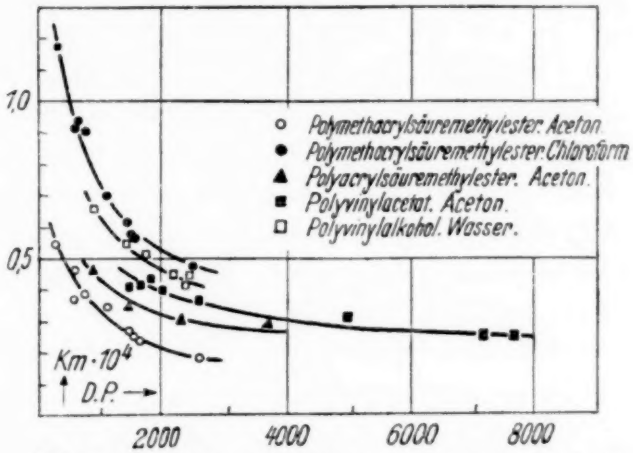


Abb. 9. Abhängigkeit der K_m-Werte vom Polymerisationsgrad bei Polyvinylverbindungen

dieser Konstanten aus den η_{sp}/c-Werten die Durchschnittspolymerisationsgrade, so sind diese weit niedriger als die nach osmotischen Messungen ermittelten; und zwar sind die letzteren, also die wirklichen Durchschnittspolymerisationsgrade, 3 bis 8 so groß wie die aus Viscositätsmessungen errechneten (vgl. Tab. 26—29).

Tabelle 26

Vergleich der osmotisch und viscosimetrisch bestimmten DP von Polyvinylacetaten in Aceton (K_m berechnet $= 2{,}0.10^{-4}$)

Produkt	DP osmotisch	DP viscosimetrisch	DP $\frac{\text{osmotisch}}{\text{viscosimetr.}}$
1	7400	920	8,0
2	3650	470	7,7
3 R	2100	400	5,3
3	1800	380	4,9
4 R	1650	340	4,9
4	1450	300	4,8
5	870	220	4,0
Technische Produkte:			
6	7500	910	8,3
7	5000	750	6,7
7 R_1	2600	520	5,0
7 R_2	2450	500	4,9
6 R	2250	500	4,5

Tabelle 27

Vergleich der osmotisch und viscosimetrisch bestimmten DP von Polyvinylalkoholen in Wasser (K_m berechnet = $2{,}0 \cdot 10^{-4}$)

Produkt	DP osmotisch	DP viscosimetrisch	DP $\frac{\text{osmotisch}}{\text{viscosimetr.}}$
3 A	1750	470	3,7
4 A	1450	410	3,5
5 A	910	310	2,9
Technische Produkte:			
7 A_1	2450	520	4,7
7 A_2	2400	500	4,8
6 A	2200	520	4,2

Tabelle 28

Vergleich der osmotisch und viscosimetrisch bestimmten DP von Polyacrylsäuremethylester in Aceton (K_m berechnet = $2{,}0 \cdot 10^{-4}$)

Produkt	DP osmotisch	DP viscosimetrisch	DP $\frac{\text{osmotisch}}{\text{viscosimetr.}}$
1	3750	570	6,5
2	2350	370	6,3
3	1450	270	5,4
4	870	190	4,5

Tabelle 29

Vergleich der osmotisch und viscosimetrisch bestimmten DP von Polymethacrylsäuremethylestern in Aceton und Chloroform (K_m berechnet in Aceton = $2{,}0 \cdot 10^{-4}$; in Chloroform = $2{,}14 \cdot 10^{-4}$)

Produkt Nr.	Aceton		DP	Chloroform		DP
	DP osmotisch	DP viscosim.	$\frac{\text{osmotisch}}{\text{viscosim.}}$	DP osmotisch	DP viscosim.	$\frac{\text{osmotisch}}{\text{viscosim.}}$
1	2600	250	10,5	2500	600	4,2
6	1580	200	7,9	1580	400	4,0
2	1540	190	8,1	1540	420	3,7
8	1500	200	7,5	1440	420	3,5
3	1130	200	5,7	1140	390	2,9
9	770	160	4,8	770	320	2,4
4	640	130	4,9	640	260	2,5
7	540	120	4,5	540	230	2,3
5	250	70	3,6	250	125	2,0

Die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes für Linearkolloide ist bei Naturprodukten, bei Cellulosen und Cellulosederivaten[1]) und ebenso bei Mannanen[2]) und ihren Derivaten bewiesen, und zwar sind hier die K_m-Werte von hemikolloiden Gliedern der Reihe vom Polymerisationsgrad 20 bis zu den höchstmolekularen Vertretern vom Polymerisationsgrad 2000 konstant. Synthetisch ließen sich dagegen nur relativ kurzgliederige Verbindungen herstellen, für die das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle gilt. Dieses ist z. B. gültig für niedermolekulare Paraffine, Ester, Amine[3]), ferner für Polyester[4]) mit einer Kettengliederzahl bis 350. Stellt man höhermolekulare Polyester her, so treten Abweichungen ein, und zwar in dem gleichen Sinn wie bei den obigen Polyvinylverbindungen. Die osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrade dieser Polyester sind weit höher als die durch Viscositätsmessungen ermittelten. Bei diesen Polyestern beruhen aber die Abweichungen zum Teil darauf, daß nicht einfache Fadenmoleküle vorliegen, sondern daß diese infolge von Nebenreaktionen verzweigt sind.

Die Abweichungen vom Viscositätsgesetz, die sämtliche bisher untersuchten Polyvinylderivate zeigten, können darauf beruhen, daß infolge von unbekannten Nebenreaktionen Verzweigungen eingetreten sind. Diese Verzweigungen mußten sich mit steigendem Molekulargewicht immer stärker bemerkbar machen, sie müßten also derart erfolgen, daß nach einer bestimmten Zahl von normal polymerisierenden Grundmolekülen plötzlich eines anormal reagiert, das dann zu einer Verzweigung Anlaß gibt. Gegen diese Annahme spricht die Feststellung, daß bei allen Polyvinylverbindungen der Gang der K_m-Werte ein ungefähr gleichartiger ist, wie die graphische

[1]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937); H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937); H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. **535**, 47 (1938).

[2]) Vgl. die vorstehende Arbeit von E. Husemann.

[3]) H. Staudinger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 434 (1934).

[4]) H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] **155**, 129 (1940).

Darstellung (Abb. 9) zeigt. Ferner wurden Methacrylsäureester unter den verschiedensten Versuchsbedingungen polymerisiert; dabei hätte man, nach den Erfahrungen bei der Polymerisation des Styrols zu schließen, Produkte erhalten müssen, die einen verschiedenen Verzweigungsgrad besitzen. Dies ist aber nicht der Fall. Bei diesen Polyvinylverbindungen sind vielmehr die K_m-Werte nur abhängig von der Größe der Fadenmoleküle, also nur abhängig vom Polymerisationsgrad, dagegen unabhängig von der speziellen Darstellung des Produktes. Bei den Polystyrolen dagegen haben die verschiedenen Fraktionen eines bei einer bestimmten Temperatur hergestellten Produktes dieselben K_m-Werte, weisen also ungefähr den gleichen Verzweigungsgrad auf[1]). Die K_m-Werte der bei höherer Temperatur hergestellten Polystyrole sind dagegen unabhängig von ihrem Durchschnittspolymerisationsgrad und kleiner als die der bei tiefer Temperatur gewonnenen Produkte (vgl. Tab. 30).

Tabelle 30

K_m-Konstanten von Polystyrolen verschiedenen Verzweigungsgrades

Polymeris.-Temp.	Fraktion	DM osmotisch	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$
20°	I	638 000	79	1,25
	II	402 000	46	1,15
	III	193 000	24	1,25
80°	I	516 000	33,2	0,65
	II	420 000	27,2	0,65
	III	364 000	20,3	0,56
	IV	232 000	13,5	0,58
132°	II	335 000	17,0	0,51
	III	195 000	10,0	0,51
	IV	175 000	8,7	0,50
	V	110 000	5,6	0,51

Es ist deshalb möglich, daß für die Polyvinylverbindungen das Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle nicht gilt, da deren Fadenmoleküle in Lösungen nicht langgestreckt wie die der Cellulose und ihrer Derivate sind, sondern Krümmungen aufweisen, und zwar um so stärkere, je länger die Fadenmole-

[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68. 2320 (1935). G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B 36, 184 (1937).

küle sind. In diesem Falle hätte man zwischen 2 Gruppen von Fadenmolekülen zu unterscheiden: die erste Gruppe mit relativ starren, langgestreckten Fadenmolekülen in Lösung. Hierher gehören die Cellulosen und ihre Derivate, ferner die relativ niedermolekularen Polyester. Die zweite Gruppe umfaßt die synthetischen Polyvinylverbindungen, die in Lösung mehr oder weniger gekrümmte Fadenmoleküle enthalten.

Über den Polymerisationsgrad dieser Fadenmoleküle geben nur osmotische Messungen Aufschluß. Dagegen kann man aus Viscositätsmessungen auf die ungefähre Länge der Fadenmoleküle in Lösung schließen. Die kolloiden Eigenschaften der Lösungen, also ihre Viscosität, ebenso die Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz, hängen vor allem von der Länge der Moleküle ab. Es ist darum die Feststellung wichtig, daß außerordentlich hochpolymere Produkte, wie z. B. die höchstmolekularen Polyvinylacetate und Polymethacrylester, in Lösung den mesokolloiden und nicht den eukolloiden Verbindungen gleichen [1]).

Die Entscheidung, ob Verzweigungen oder Biegsamkeit der Moleküle die Ursache des abweichenden Verhaltens der Polyvinylverbindungen sind, ist wichtig; denn von der Form der Makromoleküle hängt das physikalische Verhalten der Stoffe im festen Zustand und in Lösung weitgehend ab.

Interessant ist auf alle Fälle die Feststellung, daß bisher nur bei Naturprodukten unverzweigte Fadenmoleküle bedeutender Länge aufgefunden wurden, für die das Viscositätsgesetz gültig ist, daß aber solche Fadenmoleküle sich synthetisch bisher nicht haben herstellen lassen.

Wenn man früher aus Viscositätsmessungen mittels der K_m-Konstanten von niedermolekularen Paraffinen die Molekulargewichte von synthetischen Kunststoffen bestimmte, so konnte man sich nicht erklären, warum scheinbar relativ niedermolekulare Stoffe wie Polyvinylacetate und Polymethacrylester derart wertvolle physikalische Eigenschaften aufweisen. Diese Molekulargewichte betragen aber $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ der wirklichen. Diese Stoffe sind also in der Tat makromolekulare Verbindungen von sehr hohem Polymerisationsgrad.

[1]) Über das Viscositätsverhalten dieser Verbindungen wird in einer anderen Arbeit berichtet.

Es ist für die Technik wichtig, bei diesen synthetischen Kunststoffen das Durchschnittsmolekulargewicht, also den Durchschnittspolymerisationsgrad, in einfacher Weise zu bestimmen. Osmotische Messungen kommen für technische Arbeiten wegen ihrer langen Dauer praktisch nicht in Betracht. Dagegen lassen

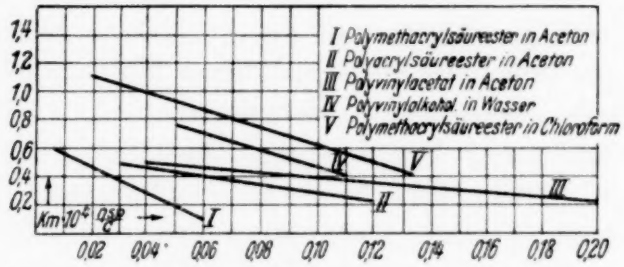


Abb. 10. Abhängigkeit der K_m-Werte von den η_{sp}-Werten einer Reihe von Polyvinylverbindungen

sich sehr rasch durch Viscositätsmessungen im Gebiet der Sollösungen die η_{sp}/c-Werte dieser Verbindungen ermitteln. Aus der Abb. 10 kann man für die verschiedenen Polyvinylverbindungen aus den η_{sp}/c-Werten die K_m-Werte ablesen, und aus diesen den Durchschnittspolymerisationsgrad nach (4) errechnen. So werden Viscositätsmessungen auch bei diesen Produkten ihre große Bedeutung beibehalten, da sie eine rasche Orientierung über die Größe des Molekulargewichtes ermöglichen.

Den Direktionen der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen und Höchst, und der Gesellschaft für elektrochemische Industrie Dr. Alexander Wacker, G.m.b.H. München, sei auch an dieser Stelle für die Überlassung monomerer und polymerer Vinylverbindungen gedankt.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Acetat-Kunstseiden A.-G. „Rhodiaseta", Freiburg/Br.

Über die Viscosität von Acetylcellulose-Lösungen

Von **Heinrich Lohmann**

(Eingegangen am 20. April 1940)

Die auffälligste und am leichtesten meßbare Eigenschaft hochmolekularer Verbindungen ist die Viscosität ihrer Lösungen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß ihre Untersuchung schon immer ein großes Interesse auf sich gezogen hat. Im Verlauf der Entwicklung der hochmolekularen Chemie wurden besonders durch die Arbeiten H. Staudingers und seiner Schule[1]) die Viscositätsverhältnisse verd. Lösungen weitgehend aufgeklärt. Trotz zahlreicher Untersuchungen blieben aber die Vorstellungen über das Gebiet hochkonz. Lösungen recht unbefriedigend[2]). Dabei ist es gerade dieses Gebiet, das technisch am wichtigsten ist und in dem die hochmolekularen Körper besonders charakteristische Eigenschaften aufweisen. Die Schwierigkeiten für eine Theorie der konz. Lösungen sind vor allem dadurch bedingt, daß außer der Einwirkung der Moleküle des Lösungsmittels auf die Moleküle des gelösten Stoffes letztere aufeinander noch starke Wechselwirkungen ausüben und weiterhin dadurch, daß geringe Beimengungen außerordentlich große Einflüsse auf das Gesamtsystem ausüben. Die gegenseitige Störung der gelösten Moleküle hat

[1]) Vgl. H. Staudinger, Die hochmolekularen organ. Verbindungen, Berlin 1931, sowie: Organische Kolloidchemie; Braunschweig 1940.

[2]) Vgl. W. Philippoff, Cellulosechemie 1936, Seite 57; sowie H. Mark, Allgemeine Grundlagen der hochpolymeren Chemie, Leipzig 1940, S. 261ff.

z. B. zu der Vorstellung einer Grenzkonzentration[3]) geführt. In sehr hohen Konzentrationen, wie sie z. B. in der Technik häufig verarbeitet werden müssen[4]), ist die gegenseitige Störung der Moleküle sehr groß und führt zu enorm gesteigerter Viscosität[5]) und stark anormalen Strömungsverhältnissen. Die zahlreichen vorgeschlagenen Formeln für die Beziehung zwischen Viscosität und Konzentration sind in der letzten Zeit verschiedentlich kritisch besprochen worden[6]). Dabei zeigte sich, daß für begrenzte Konzentrationsbereiche wohl einfache Beziehungen gelten, daß aber für größere Konzentrationsbereiche Formeln mit mehreren Konstanten an ihre Stelle treten müssen, deren Gültigkeit mehr oder weniger bedingt ist.

Über die Viscosität von Acetylcellulose-Lösungen liegt bereits ein großes Untersuchungsmaterial vor[7]). So haben z. B. K. Werner und Engelmann[8]) wie K. Werner[9]) den Einfluß des Acetylgehaltes auf die Viscosität untersucht und gefunden, daß in Ameisensäure geringere Unterschiede der Viscosität bei verschiedenem Acetylgehalt auftreten als in Aceton[10]). Die Abnahme der Viscosität durch Wasserzusatz wurde von Suida[11]) sowie Duclaux und Barbiére[12]) und anderen untersucht. K. Hess und Mitarbeiter haben eingehende Untersuchungen über das Viscositätsverhalten von Celluloseacetat ausgeführt. Sie untersuchten den Einfluß der Reinigung bzw. des Abbaugrades auf die Strukturviscosität[13]); sie

---

[3]) H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, S. 56 ff.

[4]) Die Konzentrationen der Spinnlösungen der Kunstseidenindustrie liegen z. B. in einigen Fällen bei 25% und selbst 30%.

[5]) Nach Philippoff, a. a. O. S. 61 sind Viscositätserhöhungen bis zum Fünfmillionenfachen des Lösungsmittels bei Nitro- und Acetylcellulose beobachtet, wobei noch keine Grenze erreicht wurde.

[6]) Bredée u. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937); J. Sakurada, Kolloid-Z. **82**, 345 (1938); vgl. auch H. Mark, Allgemeine Grundlage der Hochpolymeren Chemie, Leipzig 1940; S. 277 ff.

[7]) Vgl. D. Krüger, Zelluloseazetate, Dresden 1933, S. 92 ff.

[8]) Angew. Chem. **1929**, S. 438.

[9]) Cellulosechemie **1931**, S. 320.

[10]) Vgl. auch D. Krüger, Cellulosechemie **1933**, S. 120.

[11]) Cellulosechemie **1931**, S. 310.

[12]) J. Chim. physique **28**, 313, 1931; C. **31**, II, 2719; Barthélemy, C. **1932**, 31, II.

[13]) J. Sakurada u. K. Hess, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1174 (1931).

prüften die Viscosität von Celliten in verschiedenen Konzentrationen[14]) und schlugen eine „8. Potenzformel" als Konzentrations-Viscositätsbeziehung vor[15]).

In letzter Zeit sind besonders von russischer Seite interessante Beobachtungen über die Beeinflussung der Viscosität von Acetyl- und Nitrocellulose-Lösungen durch Elektrolyte, besonders Calciumsalze mitgeteilt worden. Zuerst wurde von S. Glickman gefunden, daß Nitrocellulose-Lösungen durch Zugabe von Calciumsalzen eine abnorm hohe Viscosität zeigen[16]). Auch durch Waschen der Nitrocellulose mit sehr hartem Wasser tritt dieser Effekt auf, der aber in verd. Lösung verschwindet. Die in verd. Lösung gemessene spezifische Viscosität wird demnach durch die geringe Menge Ca-Salze nicht beeinflußt, während in höheren Konzentrationen die Viscosität abnorm erhöht ist. Viscositäts-Konzentrationsformeln würden daher in solchen Fällen keine einfache Beziehungen zum Molekulargewicht geben können. Die Untersuchungen wurden später von verschiedenen Bearbeitern fortgesetzt[17]) und auch auf Acetylcellulose ausgedehnt, bei denen die gleichen Effekte auftraten. Es wurde dabei noch festgestellt, daß der Salzeffekt bei Acetylcellulose in Aceton-Lösungen sehr stark auftrat, in Ameisensäure-Lösungen dagegen verschwindet[18]). Rogovin und Schljachover[17]) erklären die Viscositätserhöhung durch die Bildung von Ca-Brücken, durch die die Moleküle der Nitro- bzw. Acetylcellulose, wahrscheinlich über die noch freien Hydroxylgruppen, zu größeren Molekülkomplexen verbunden werden.

Diese Beobachtungen über den Salzeffekt konz. Cellulosederivat-Lösungen in organischen Lösungsmitteln wurden in der Kunstseidenindustrie schon vor längerer Zeit gemacht[19]); sie haben auch in letzter Zeit zu verschiedenen Patent-

---

[14]) K. Hess u. W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 688 (1935).

[15]) K. Hess u. W. Philippoff, ebenda **70**, 639 (1937); sowie W. Philippoff, ebenda **70**, 827 (1937).

[16]) Kunststoffe **1935**, S. 25 u. 120.

[17]) Rogowin u. Schljachover, Kolloid-Z. **78**, 224 (1937); C. **37**, II, 2669; Papkow, Chem. Abstracts **32**, 1091 (1938); S. Glickman, Kolloid-Z. **87**, 96 (1939).

[18]) Rogovin u. Joffe, C. **38**, II, 4071.

[19]) So liegen unveröffentlichte Versuche der Rhodiaceta, Lyon darüber schon mehrere Jahre zurück.

anmeldungen geführt. In diesen Patenten wird noch festgestellt, daß bei Celluloseacetaten die Viscositätserhöhung durch Ca-Salze von verschiedenen Faktoren beeinflußt wird. So ist z. B. die Viscositätserhöhung bei Produkten geringeren Acetylgehaltes stärker als bei solchen höheren Acetylgehaltes[20]). Ferner werden Celluloseacetate aus Baumwoll-Linters weniger in ihrer Viscosität durch Ca-Salze erhöht als solche aus Holz-Zellstoff[21]).

Die folgenden Untersuchungen behandeln ebenfalls den Einfluß des Elektrolytgehaltes auf die Viscosität konz. acetonlöslicher Acetylcellulose, wie sie in der Kunstseidenindustrie zur Herstellung von Acetatkunstseide verwendet wurden, wobei besonders der Einfluß des Polymerisationsgrades und des Lösungsmittels berücksichtigt ist. Weiterhin wurde der Zusammenhang mit den Eigenschaften der daraus hergestellten Kunstseide untersucht[22]).

Viscosität bei verschiedenen Konzentrationen in Aceton und Eisessig

Zur Untersuchung wurden drei verschiedene Celluloseacetate verwendet, die aus Baumwoll-Linters durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in Essigsäure hergestellt waren. Die Acetylierung wurde dabei so geleitet, daß Produkte verschiedenen Polymerisationsgrades erhalten wurden. Die Triacetate wurden durch Zusatz von etwas Wasser und Schwefelsäure bis zur acetonlöslichen Stufe (Essigsäuregehalt 54 %, etwa 2,4-Acetat) verseift und durch Wasser ausgefällt. Das nachfolgende Auswaschen der Acetate zur restlosen Entfernung der Säuren wurde nun variiert.

Acetat I: Polymerisationsgrad 180[23])

a) Ein Teil wurde mit städtischem Leitungswasser (D. H. 6,3°) säurefrei gewaschen.

---

[20]) Eastman-Kodak, A. P. 2126488; C. **38**, II, 4008.

[21]) Eastman-Kodak, A. P. 2126489; Franz. P. 826927; C. **38**, II, 3489.

[22]) Die Untersuchungen wurden bereits im Jahre 1936 ausgeführt, können jedoch aus internen Gründen erst jetzt veröffentlicht werden.

[23]) Der Polymerisationsgrad wurde aus der in verd. Aceton-Lösung (0,1 %-ig) gemessenen spezifischen Viscosität nach dem Staudingerschen Viscositätsgesetz berechnet. Die K_m-Konstante für Celluloseacetate in Aceton beträgt $9 \cdot 10^{-4}$. Vgl. H. Staudinger u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **535**, 95 (1938); Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2521 (1938).

b) Ein anderer Teil wurde mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen und dann mit 0,1 %-iger $CaCl_2$-Lösung mehrere Stunden behandelt und abgepreßt.

Acetat II: Polymerisationsgrad 200.

a) Mit städtischem Leitungswasser (D. H. 6,3°) säurefrei gewaschen.

b) Mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen.

Acetat III: Polymerisationsgrad 250.

a) Mit städtischem Leitungswasser (D. H. 6,3°) säurefrei gewaschen.

b) Mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen.

Von allen drei Acetaten wurden dann Lösungen in Aceton verschiedener Konzentration (in Gewichtsprozent) hergestellt und ihre Viscosität bei 20° im Kugelfallviscosimeter von Höppler gemessen (Tab. I). Weiterhin wurde noch der Aschegehalt und die spezifische Viscosität der Produkte bestimmt.

Tabelle I

Absolute Viscosität in Aceton bei 20° in zentipoise, gemessen im Höppler-Viscosimeter, Aceton bei 20°: 0,33 zentipoise

Polym.-Grad		180		200		250	
Ausgewaschen		Stadtwasser	0,1 % $CaCl_2$-Lösung	Stadtwasser	Dest. Wasser	Stadtwasser	Dest. Wasser
Aschegehalt in %		0,093	0,121	0,064	0,047	0,088	0,049
Spez. Viscosität 0,1 %-ig [24])		0,16	0,17	0,18	0,17	0,23	0,21
Absolute Viscosität in zentipoise bei 20°	0,2 %	0,45	0,45	0,45	0,45	0,50	0,47
	0,5	0,64	0,66	0,68	0,64	0,77	0,73
	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2	1,7	1,4
	3,0	8,3	11,0	8,9	7,6	22,0	10,9
	6,0	81,3	215,0	89,7	63,6	400,0	89,0
	10,0	860,0	3 990,0	965,0	567,0	4 780,0	1030,0
	15,0	10 200,0	82 400,0	9790,0	4760,0	74 800,0	9870,0

Von den Produkten I und III wurden weiterhin die Viscosität in Eisessig bei 20° im Kugelfallviscosimeter von Höppler bestimmt (Tab. II).

[24]) Die Konzentration der spezifischen Viscosität bezieht sich auf Gramm pro 100 ccm Lösung.

Tabelle II

Absolute Viscosität in Eisessig bei 20° in Zentipoise, Höppler-Viscosimeter, Eisessig bei 20°: 1,2 zentipoise

Polym.-Grad		180		250	
Ausgewaschen		Stadtwasser	0,1 % $CaCl_2$-Lösung	Stadtwasser	Dest. Wasser
Aschegehalt in %		0,093	0,121	0,088	0,049
Spez. Viscosität 0,1 %-ig [24]) in CH_3COOH bei 20°		0,18	0,18	0,25	0,23
Abs. Viscosit. in zentipoise bei 20°	0,5 %	2,94	2,87	3,41	3,63
	1,0	5,73	6,07	8,27	9,41
	3,0	45,9	50,6	107,0	107,0
	6,0	497,0	505,0	1 620,0	1 650,0
	10,0	4 990,0	51 40,0	19 200,0	17 400,0
	15,0	35 000,0	37 200,0	226 000,0	241 000,0

Die spezifische Viscosität, die in 0,1 %-iger (d. i. 0,0382 — grundmolaren) Lösung gemessen wurde, zeigte, wie schon Rogovin und Schljachover[25]) bei Nitrocellulose fanden, praktisch keinen Einfluß vom Aschengehalt und auch die 0,2 und 0,5 %-igen Lösungen in Aceton noch nicht. Bei einer 1 %-igen Acetonlösung zeigt das Acetat vom Polymerisationsgrad 250 beim Waschen mit Stadtwasser schon eine geringe Viscositätserhöhung und bei den höheren Konzentrationen wird der Einfluß sehr groß. Das mit $CaCl_2$ behandelte Acetat vom Polymerisationsgrad 180 zeigt in 15 %-iger Lösung in Aceton eine annähernd gleiche Viscosität wie das vom Polymerisationsgrad 250 mit Stadtwasser gewaschene, während letzteres mit destilliertem Wasser gewaschen eine um fast eine Zehnerpotenz geringere Viscosität hat. Geringe Unterschiede im Aschengehalt der Produkte, die meist unter 0,1 % liegen, verursachen also sehr große Unterschiede in der Viscosität der konz. Acetonlösungen.

In Eisessig fallen dagegen diese anormalen Viscositätserscheinungen völlig fort und der Konzentrationsanstieg der Viscosität verläuft praktisch unabhängig vom Salzgehalt und wird lediglich durch den Polymerisationsgrad bedingt. Die

[25]) Kolloid-Z. 78, 224 (1937).

durch die Ca-Salze verursachten Assoziationen der Moleküle können also in Essigsäure nicht auftreten[10]). An sich aber ist die Viscosität der Lösungen in Eisessig wesentlich höher als in Aceton. Dies ist aber wohl durch die höhere Viscosität des Eisessigs selbst bedingt.

Einfluß der Viscosität auf die Festigkeit der Kunstseiden

Die oben untersuchten sechs Acetatproben wurden nach dem Trockenspinnverfahren aus konz. Acetonlösung zu Kunstseide versponnen. Das Spinnverfahren wurde bei allen Proben völlig gleichartig durchgeführt, um Unterschiede im Faserbau, die einen großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften[26]) ausüben, möglichst auszuschalten. Von allen Proben wurden Fäden von 100 den. mit 32 Fasern gesponnen und auf ihre Bruchfestigkeit und Bruchdehnung untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tab. III.

Tabelle III

Viscosität und mechanische Eigenschaften der Fäden

Polym.-Grad		180		200		250	
Ausgewaschen		Stadtwasser	0,1% $CaCl_2$-Lösung	Stadtwasser	Dest. Wasser	Stadtwasser	Dest. Wasser
Spez. Viscosität in Aceton 0,1% . .		0,16	0,17	0,18	0,17	0,23	0,21
Viscosität 15% in Aceton		10200	82400	9790	4760	74800	9870
Viscosität 15%-ig. in Eisessig . . .		35000	37200	—	—	226000	241000
Festigkeit g/den.	trocken	1,27	1,27	1,40	1,38	1,60	1,46
	naß	0,71	0,73	0,78	0,78	1,00	0,91
Bruchdehg. in %	trocken	21,9	21,6	22,7	24,3	19,6	19,6
	naß	33,5	31,3	32,3	33,9	26,7	26,5

Die Festigkeit ist also lediglich abhängig von der spezifischen Viscosität im Gebiet von Sollösungen, also vom Polymerisationsgrad. Die Viscosität in konz. Salzlösung zeigt nur in Eisessig

[26]) Vgl. darüber H. Lohmann, Angew. Chem. 53, 107 (1940).

Proportionalität mit der Festigkeit[27]), während in Aceton die Salzeffekte völlig falsche Verhältnisse vortäuschen. Um alle Salzeffekte in Aceton auszuschalten ist es also erforderlich, die Viscosität in ganz verd. Lösung zu messen. Die Verdünnung muß um so größer sein, je höherpolymer das zu untersuchende Celluloseacetat ist.

Der Einfluß verschiedener Salze auf die Viscosität

Der Einfluß verschiedener Salze auf die Viscosität wurde genauer untersucht. Es wurden zu 100 ccm einer 7%-igen Lösung von Acetylcellulose (Prod. Ia Polymerisationsgrad 180) je 1 ccm verschiedener Salzlösungen zugegeben. Von allen untersuchten Salzen hatte jedoch $CaCl_2$ den weitaus stärksten Effekt. Im beschränkten Maß hatte auch $SrCl_2$ einen viscositätserhöhenden Einfluß. Andere Ca-Salze[28]) sowie Mg-, Al- und Alkalisalze usw. hatten praktisch keinen Einfluß. In der folgenden Tab. IV ist weiterhin der Einfluß steigender Mengen $CaCl_2$ auf die 7%-ige Celluloseacetat-Lösung in Aceton dargestellt. Die Lösungen enthalten noch 0,7% Wasser. Außer der Viscosität bei 15° und 40° wurde noch die Klarheit[29]) der Lösungen gemessen.

Mit zunehmendem $CaCl_2$-Zusatz findet also eine dauernde Viscositätszunahme statt, die von einer Zunahme der Trübung begleitet ist. Die Viscosität bei 40° zeigt ebenfalls eine Zunahme mit steigendem $CaCl_2$-Zusatz, die jedoch hinter der Zunahme bei 15° zurückbleibt. Die die Viscositätszunahme bewirkenden Assoziationen beruhen also auf temperaturabhängigen Nebenvalenzbindungen. Ein Zusatz von Wasser wirkt ebenfalls im Sinne einer Viscositätserniedrigung; noch stärker als Wasser wirken Säuren, dies wurde schon von Rogovin und Mitarbeiter

---

[27]) Der Einfluß der Viscosität bzw. des Polymerisationsgrades auf die Festigkeit wurde bei Acetylcellulose schon von K. Werner an Filmen festgestellt: Angew. Chem. 42, 438 (1929).

[28]) Bei Nitrocellulose-Lösungen wurde von Rogovin u. Mitarb. gefunden, daß $CaCl_2$ keinen viscositätserhöhenden Einfluß ausübt, wohl aber $Ca(OH)_2$ und ganz besonders Waschen mit hartem Wasser; Kolloid-Z. 78, 224 (1937).

[29]) Es wurde bei der Klarheitsmessung die Schichthöhe bestimmt, unter der ein schwarzer Punkt unsichtbar wird.

bei Nitrocellulose gefunden. Die durch $CaCl_2$ bewirkten Assoziationen werden also durch Wasser zerstört. Ähnlich wie Wasser, allerdings im schwächeren Grade, wirkt auch Alkohol.

Tabelle IV

Zusatz von $CaCl_2$ zu 7%-iger Celluloseacetat-Lösung in Aceton

Zusatz zur Lösung	Viscosität in Zentipoise[30])		Verhältnis der Viscosität 15°/40°	Klarheit in mm Schichthöhe
	bei 15°	bei 40°		
0,7% H_2O ohne $CaCl_2$ . . .	156	34,9	4,4	—
0,7% H_2O + 0,0016% $CaCl_2$	167	39,5	4,2	132
dsgl. 0,008 % „	193	40,1	4,8	142
dsgl. 0,016 % „	234	44,9	5,2	142
dsgl. 0,038 % „	270	58,2	4,7	119
dsgl. 0,048 % „	389	61,5	6,3	113
dsgl. 0,064 % „	427	66,9	6,4	104
dsgl. 0,16 % „	466	80,0	5,8	77
dsgl. 0,32 % „	4600	322,0	14,3	53
2% H_2O + 0,32 % „	224	—	—	14
dsgl. 0,64 % „	450	—	—	10
0% H_2O + 0,01 % „	1270	83	15	—
dsgl. 0,1 % „	65700	—	—	—

In völlig wasserfreier Acetonlösung ist demnach die Wirkung des $CaCl_2$-Zusatzes auf die Viscosität ganz besonders hoch[31]). Die Zunahme der Viscosität durch $CaCl_2$ führt schließlich zu völligem Gelieren der Produkte, wobei häufig eine Trennung des Systems in eine feste und eine dünnflüssige Phase, eine Art Synärese zu beobachten ist. Diese Erscheinung tritt vor allem nach längerem Stehenlassen ein, z. B. bei Zusatz von 0,32% $CaCl_2$ zu einer 7%-igen Lösung nach etwa 14 Tagen.

Die Zunahme der Trübung durch $CaCl_2$ ist besonders interessant im Hinblick auf das anfängliche Klarerwerden von Acetylcellulose-Lösungen durch Wasserzusatz, das zunächst mit einer Viscositätsabnahme verbunden ist. Die Erscheinungen

[30]) Die Viscositäten wurden mit einem Ostwald-Viscosimeter gemessen.

[31]) Daß es sich hierbei um eine spezifische Salzwirkung und nicht um einen Entwässerungseffekt handelt, folgt daraus, daß entwässertes Na_2SO_4 selbst bei 1% Zusatz die Viscosität nicht verändert.

sind wohl im Sinne einer Aggregation bzw. Desaggregation zu deuten.

In einigen weiteren Untersuchungen wurde der Einfluß von $CaCl_2$ auf Acetylcellulose-Lösungen in anderen Lösungsmitteln untersucht, wobei folgendes festgestellt wurde.

Acetonlösliches Celluloseacetat wird in folgenden Lösungsmitteln durch $CaCl_2$ in der Viscosität **nicht** beeinflußt:

m-Kresol, Methylenchlorid-Alkohol (8 zu 2 in Volumen), Glykolformal, Dioxan, Aceton-Alkohol (10%).

In den folgenden Lösungsmitteln trat dagegen eine Viscositätserhöhung durch $CaCl_2$ auf:

In Anilin und Äthylformiat schwach; in Methyläthylketon, Methylacetat und Chloroform-Aceton (1:1) sehr **stark**!

In Methyläthylketon tritt die Trennung in ein festes Gel und eine dünne Lösung besonders deutlich auf. Demnach geben alle Lösungsmittel mit Hydroxyl- oder Äthergruppen keinen Salzeffekt, während solche mit Ester- bzw. Ketongruppen ihn geben. In ersteren Lösungsmitteln kommt es also nicht zur Assoziationsbildung, da wahrscheinlich die $CaCl_2$-Moleküle selbst mit den Lösungsmittelmolekülen reagieren, während bei der zweiten Gruppe von Lösungsmitteln die Bindung des $CaCl_2$ an die Celluloseacetat-Moleküle stärker ist. Ein Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel ist nicht ersichtlich. Es sei noch erwähnt, daß bei Triacetat in keinem Lösungsmittel ein Salzeffekt gefunden wurde, so daß die freie Hydroxylgruppe des Celluloseacetat-Moleküls für das Zustandekommen des Salzeffektes verantwortlich zu machen ist.

Zusammenfassung

Die in Aceton durch $CaCl_2$ bewirkte anormale Viscositätserhöhung verdeckt in konz. Lösung, die zwischen Festigkeit und Viscosität der Acetylcellulosen bestehende Proportionalität. Die Viscosität in Eisessig wird durch $CaCl_2$ nicht beeinflußt. Ähnlich verhalten sich Lösungsmittel mit Hydroxyl- oder Äthergruppen, während Ester und Ketone starken Einfluß aufweisen. Die Viscositätserhöhung ist wahrscheinlich auf Aggregation der Moleküle zu größeren Aggregaten zurückzuführen und kann

schließlich zum völligen Gelieren des Systems führen. Ein Zusatz von Wasser oder anderen Hydroxylverbindungen, sowie Temperaturerhöhung zerstört die Komplexe. Ihre Bildung ist auf die Wirkung der freien Hydroxylgruppe zurückzuführen, da Cellulosetriacetat-Lösungen keinen Salzeffekt aufweisen. Diese Untersuchungen zeigen, daß bei der theoretischen Behandlung der Viscositätserscheinungen die chemischen Verhältnisse in jedem einzelnen Fall genau berücksichtigt werden müssen, da es sonst nicht möglich sein wird, Beziehungen zwischen Viscosität und Konstitution aufzufinden.

Mitteilung aus dem Institut für Biochemie und Nahrungsmittelchemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag

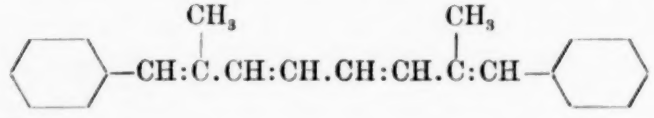
Über die Darstellung von Diphenyl-dimethyl-polyenen

Von **Konrad Bernhauer** und **Irmgard Skudrzyk**

(Eingegangen am 20. April 1940)

R. Kuhn und A. Winterstein[1]) gelang es, durch Einwirkung von Bleioxyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid auf aromatische Aldehyde mit ungesättigter Seitenkette und Bernsteinsäure Diphenylpolyene zu synthetisieren, die bis zu acht Doppelbindungen enthielten. Erst noch höhere Polyene mußten in ganz anderer Weise aufgebaut werden[2]).

Von besonderem Interesse ist die Synthese von Polyenen mit seitenständigen Methylgruppen wegen deren Ähnlichkeit mit den natürlichen Carotinoiden. Zur Synthese solcher Polyene schlugen Kuhn und Wallenfels[3]) einen neuen Weg ein unter Hinweis darauf, daß Diphenylpolyene mit seitenständigen Methylgruppen nach dem Bleioxydverfahren nicht erhalten werden konnten. Dagegen gelang es uns, ohne Schwierigkeiten zwei Vertreter dieser Körperklasse mit Hilfe der Bleioxydmethode aufzubauen, nämlich das 1,8-Diphenyl-2,7-dimethyl-octatetraen (I) und das 1,12-Diphenyl-4,9-dimethyl-dodecahexaen (II)[4]).

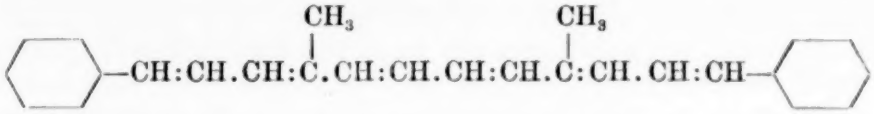
I 

[1]) Helv. chim. Acta **11**, 87 (1928).

[2]) Vgl. Kuhn, Angew. Chem. **34**, 703 (1937).

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1889 (1938).

[4]) Beide Produkte hatten wir bereits in Händen, als die angeführte Arbeit von Kuhn und Wallenfels erschien (September 1938).

II 

Beide Kohlenwasserstoffe entsprechen in ihrem Bau dem Mittelstück der natürlichen Carotinoide, doch sind die Doppelbindungen verschoben.

Den Körper I erhielten wir aus α-Methylzimtaldehyd und Bernsteinsäure. Er ist mit dem von Kuhn und Wallenfels (a. a. O.) erhaltenen Körper identisch. Während jedoch nach dem Acetylenverfahren dieser Autoren zunächst das 1,8-Diphenyl-2,7-dimethyl-octadien (1,7)-in-(4)-diol (3,6), aus diesem das 1,8-Diphenyl-2,7-dimethyl-octatrien (1,4,7)-diol (3,6) hergestellt und dieses dann mittels Chromochlorid reduziert werden muß, gelingt mit Hilfe des Bleioxydverfahrens die Darstellung von I direkt in einer über 10-mal so großen Ausbeute (etwa 10% d. Th.) als nach dem Acetylenverfahren.

Das noch nicht beschriebene nächst höhere Homologe mit gerader Anzahl konjugierter Doppelbindungen (Körper II) wurde aus α-Methyl-phenyl-pentadienal und Bernsteinsäure aufgebaut. In gleicher Weise erhielten wir unter Verwendung von α-Äthyl-phenyl-pentadienal das gleichfalls noch unbekannte 1,12-Diphenyl-4,9-diäthyl-dodecahexaen.

Der Vergleich der Eigenschaften der Diphenylpolyene mit den Dimethylhomologen zeigt, daß durch den Eintritt der Methylgruppen der Schmelzpunkt um 50—60° erniedrigt wird. Die Eigenfarbe ist bei den Diphenylpolyenen schwächer als bei den Dimethylhomologen, obenso die Färbung mit konz. Schwefelsäure.

	Schmp.	Eigenfarbe	Färbung mit konz. Schwefelsäure
1,8-Diphenyl-octatetraen	232°	grünstichig-chromgelb	rot
1,8-Diphenyl-2,7-dimethyl-octatetraen	174°	hell-citronengelb	blutrot
1,12-Diphenyl-dodekahexaen	267°	braun-orange	preußisch-blau
1,12-Diphenyl-4,9-dimethyl-dodekahexaen	217° (u. Zers.)	karottenrot	tintenblau

Versuche zum Aufbau des 1,16-Diphenyl-2,6,11,15-tetramethyl-hexadekaoctaen, das in seinem Bau, abgesehen von den verschobenen Doppelbindungen, fast dem ganzen Mittelstück des Carotins entsprechen würde, gelangen nicht. Es konnte weder die Kondensation des α-Methylzimtaldehyds mit Tiglinaldehyd zum 2,6-Dimethyl-7-phenyl-heptatrienal mittels Piperidinacetat[1]) bewerkstelligt werden, noch der Aufbau dieses Körpers aus den Teilstücken. Es gelang wohl die Synthese des 4-Methyl-5-phenyl-pentadienals (1) aus α-Methylzimtaldehyd und Acetaldehyd mittels Piperidin und Natronlauge, die Kondensation dieses Dienals mit Propionaldehyd ließ sich jedoch nicht bewerkstelligen.

Es wurde auch geprüft, ob Tiglinaldehyd selbst kondensiert werden kann. Im Gegensatz zum Crotonaldehyd und β-Methylcrotonaldehyd ließ sich jedoch Tiglinaldehyd in keiner Weise zur Kondensation bringen, also weder mit Piperidinacetat noch mit Diäthylamin.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurden die Methoden zur Darstellung von Tiglinaldehyd nachgearbeitet. Dabei erwies sich der Weg über das Tiglinaldol und Abspaltung von Wasser aus diesem[2]) als wenig ertragreich. Bessere Erfahrungen wurden bei der unmittelbaren Herstellung des Tiglinaldehyds durch Kondensation von Propionaldehyd und Acetaldehyd mittels Natronlauge[3]) gemacht. Auf Grund zahlreicher Versuche wurde schließlich ein Verfahren ausgearbeitet, das wesentlich einfacher ist als die bisher beschriebenen Methoden, doch konnte auch dabei die Ausbeute nicht wesentlich erhöht werden (etwa 30% d. Th.).

Beschreibung der Versuche

α-Methylzimtaldehyd[4])

250 g frisch destillierter Benzaldehyd mit einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 380 g Äthanol versetzt, in die Mischung unter gutem Rühren bei 10° 100 g Propionaldehyd[5]) zutropfen gelassen. Nach dem Abneutralisieren mit Essigsäure angesäuert und sodann mit Äther ausgeschüttelt. Der Aldehyd wurde durch 2-malige Destillation i. V. gereinigt. $Sdp._{14}$ 123—124°. Ausbeute 167,8 g (66,7% d. Th.).

α-Methylzimtsäure. 1 g Aldehyd mit einer Lösung von 2,3 g Silbernitrat in 10 ccm Wasser und 0,8 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser unter Schütteln versetzt, Reaktion auf der Schüttelmaschine be-

---

[1]) Vgl. dazu die Gewinnung nicht-methyl-haltiger Polyenaldehyde durch Kuhn u. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1331 (1937).

[2]) Schmalzhofer, Mh. Chem. **21**, 672 (1900).

[3]) Vgl. L. P. Kyriakides, J. Amer. chem. Soc. **36**, 532 (1914).

[4]) Vgl. dazu DRP. 555490.

[5]) Dargestellt nach der Methode von Bouveault, Bull. Soc. chim. France, Mém. (4) **3**, 120 (1908).

endet. Aufarbeitung in üblicher Weise. Schmp. 82° nach Umkrystallisieren aus verd. Äthanol[1]).

Semicarbazon. Schmp. 207—208° in Übereinstimmung mit Literaturangaben[2]).

p-Nitrophenylhydrazon. 0,5 g Aldehyd in etwas Äthanol gelöst, mit 0,52 g Nitrophenylhydrazin in 15 g Eisessig versetzt. Kleine violette Nädelchen von starkem Oberflächenglanz. Schmp. 203° aus Äthanol.

2,561 mg Subst.: 0,339 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{16}H_{15}N_3O_2$ (281,1) Ber. N 14,94 Gef. N 14,93

1,8-Diphenyl-2,7-dimethyl-octatetraen (I)

70 g α-Methylzimtaldehyd, 28 g Bernsteinsäure, 54 g Bleioxyd und 73 g Essigsäureanhydrid wurden unter dauerndem Schütteln während 10 Minuten im vorgeheizten Ölbad auf 140° erhitzt. Die klare rotbraune Lösung wurde nun 5 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, wobei bereits Krystallisation eintrat. Der Krystallbrei wurde mittels einer Glasnutsche abgesaugt, die Mutterlauge mit noch 12 g Essigsäureanhydrid versetzt und 3 Stunden gekocht, wobei eine weitere Menge des Kohlenwasserstoffes auskrystallisierte. Der mit etwas Essigsäureanhydrid, dann mit Eisessig, Äthanol und Wasser gewaschene Krystallbrei wurde i. V. über Stangenkali getrocknet und aus Chloroform umkrystallisiert. Citronengelbe, stark glänzende Blättchen vom Schmp. 174° (unkorr.) Ausbeute 6,8 g (9,9% d. Th.).

Die Substanz ist bei Aufbewahrung unter CO_2 im Kühlschrank gut haltbar. Nach 10 Monaten war unter diesen Bedingungen noch keine sichtbare Zersetzung eingetreten. Konz. Schwefelsäure gibt blutrote, Antimontrichlorid in Chloroform rotviolette Färbung.

2,454 mg Subst.: 8,307 mg CO_2, 1,685 mg H_2O.

$C_{22}H_{22}$ (286,2) Ber. C 92,25 H 7,75 Gef. C 92,28 H 7,68

Kuhn und Wallenfels (a. a. O.) erhielten nach dem Acetylenverfahren den Kohlenwasserstoff in Form großer gelber Wetzsteine vom Schmp. 176,5° (aus Aceton). Die Darstellung eines Octabromides gelang nicht, was wohl auf die Anwesen-

[1]) Miller u. Kinkelin, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 526 (1889).
[2]) v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2777 (1912).

heit der Methylgruppen zurückzuführen ist, denn das Octabromid des Diphenyloctatetraens läßt sich ohne Schwierigkeit gewinnen[1]).

2-Methyl-5-phenyl-pentadienal-(1)[2])

33 g frisch destillierter Zimtaldehyd mit einer Lösung von 13 g KOH in 650 g Äthanol vermischt und etwas Wasser hinzugefügt, um eine homogene Lösung zu erreichen. Nun wurde die Mischung von 300 g Zimtaldehyd und 100 g Propionaldehyd unter kräftigem Rühren bei 10° zutropfen gelassen. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure, Ausäthern und Trocknen über Chlorcalcium wurde der Aldehyd i. V. unter CO_2 destilliert. Sdp. 190—205°, Ausbeute 170 g (57,4% d. Th.). Das Dienal wurde durch Umkrystallisieren aus viel Petroläther (vom Sdp. 50°) unter Zugabe von Tierkohle gereinigt. Weiße große Nadeln mit einem Stich ins Citronengelbe. Schmp. 58°. Der Aldehyd ist an der Luft zersetzlich und muß daher unter CO_2 aufbewahrt werden.

2,194 mg Subst.: 6,755 mg CO_2, 1,406 mg H_2O.

$C_{22}H_{12}O$ (172,1) Ber. C 83,67 H 7,03 Gef. C 83,97 H 7,17

α-Methyl-pentadiensäure. 1 g Dienal in Äthanol gelöst und mit 1,97 g Silbernitrat und 0,69 g Natronlauge versetzt, beide gelöst in 50%-igem Äthanol. Nach längerem Schütteln auf der Maschine, Ausfällen mit verd. Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Äthanol erhält man farblose Tafeln vom Schmp. 160°.

Semicarbazon. 0,5 g Aldehyd mit einer Lösung von 0,32 g Semicarbazidhydrochlorid in wenig Wasser versetzt, 25 g Eisessig hinzugefügt. 5 Minuten kochen gelassen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man silberglänzende kleine Nadeln vom Schmp. 239° (u. Zers.).

1,592 mg Subst.: 0,259 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{13}H_{15}N_3O$ (229,1) Ber. N 18,33 Gef. N 18,38

p-Nitrophenylhydrazon. 0,5 g Aldehyd in Eisessig gelöst und mit einer kalten, filtrierten Lösung von 0,44 g p-Nitro-

---

[1]) Kuhn u. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 87 (1928).

[2]) Vgl. DRP. 555490.

phenylhydrazin in 15 g Eisessig versetzt. Die sogleich auskrystallisierende Substanz aus Äthanol umgelöst. Pulvrige violett-rote Krystalle. Schmp. 212—213°.

2,884 mg Subst.: 0,345 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{18}H_{17}N_3O_2$ (307,1) Ber. N 13,67 Gef. N 13,60

1,12-Diphenyl-4,9-dimethyl-dodekahexaen (II)

124,4 g 2-Methyl-5-phenyl-pentatienal-(1) wurden mit 42,7 g Bernsteinsäure, 80,7 g Bleioxyd und 110 g Essigsäureanhydrid im Schliff-Rundkolben mit Rückflußkühler im vorgewärmten Ölbad (140—150°) unter Schütteln so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach 5-stündigem Sieden wurde abgesaugt, die Mutterlauge mit 18 g Essigsäureanhydrid versetzt und nochmals 3 Stunden gekocht. Der erhaltene Krystallbrei wurde mit etwas Essigsäureanhydrid, dann mit Eisessig, Äthanol und Wasser gewaschen; nach dem Trocknen über Ätzkali i. V. wurde die Substanz aus Chloroform umgelöst. Man erhält karottenrote, glänzende, verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt schwankend (in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Erhitzens) bis 217° (u. Zers.), Ausbeute 4 g (3,3% d. Th.). Der Kohlenwasserstoff zersetzt sich auch bei sorgfältigem Aufbewahren über CO_2 im Kühlschrank. Nach 11 Monaten war er bereits gelbgrün gefärbt. Mit konz. Schwefelsäure gibt der Kohlenwasserstoff tintenblaue Färbung.

2,742 mg Subst.: 9,223 mg CO_2, 2,022 mg H_2O.

$C_{26}H_{26}$ (338,2) Ber. C 92,25 H 7,75 Gef. C 91,70 H 8,25

1,12-Diphenyl-4,9-diäthyl-dodekahexaen

16,3 g 2-Äthyl-5-phenyl-pentadienal-(1) [1]) mit 5,2 g Bernsteinsäure, 9,8 g Bleioxyd und 13,4 g Essigsäureanhydrid in gleicher Weise wie das Methylhomologe behandelt. Ausbeute 0,15 g (0,94% d. Th.). Durch Umkrystallisieren aus Chloroform wurde der Körper nicht völlig rein erhalten. Schmp. 206,5—209,5°.

Tiglinaldehyd

In einem 2-Liter-Rundkolben werden 1200 ccm 1%-ige Natronlauge auf 8° gekühlt. Unter Darüberleiten von CO_2 setzt man ein Gemisch

[1]) In gleicher Weise wie das Methylhomologe dargestellt. Ausbeute 46% d. Th. Vgl. DRP. 555490. Die Oxydation ergab die zugehörige Säure vom Schmp. 125°.

von 60 g Propionaldehyd und 45 g Acetaldehyd zu. Während einer Stunde wird nun mittels eines Hochtourenrührers (etwa 2000—3000 Umdrehungen in der Minute) heftig gerührt. Dabei soll die Temperatur 10° nicht übersteigen. Während des ganzen Prozesses wird dauernd in CO_2-Atmosphäre gearbeitet. Dann wird sofort mit Essigsäure neutralisiert, ausgeäthert, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Der Tiglinaldehyd geht bei 116—119° als farblose, schwach nach Crotonaldehyd riechende Flüssigkeit über. An der Luft ist er äußerst leicht zersetzlich. Ausbeute 26 g (etwa 30% d. Th.). Bei Durchführung größerer Ansätze läßt sich die Ausbeute nach den gemachten Erfahrungen noch vergrößern. Versuche mit Piperidinacetat als Kondensationsmittel ergaben schlechtere Ausbeuten.

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Graz

Die Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd in alkalischer Lösung

Von **Franz Hanus**

(Eingegangen am 21. April 1940)

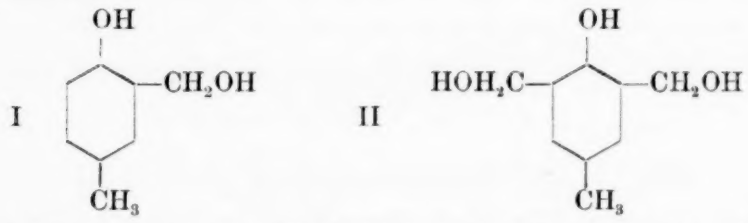
Lederer[1]) und Manasse[2]) ist es erstmalig gelungen, bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd in alkalischer Lösung krystallisierte Verbindungen, die Phenolalkohole zu isolieren. Die Bedeutung dieser Reaktion, vor allem im Zusammenhang mit den Phenol-Formaldehyd-Harzen, brachte es mit sich, daß das Verfahren von Lederer und Manasse seither nach verschiedenen Richtungen ausgebaut und untersucht wurde.

Da die Methylolgruppen in o- und p-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe eintreten, erhält man meist Gemische von Mono- und Dialkoholen, bzw. besteht bei Phenol selbst und bei den m-substituierten Phenolen auch die Möglichkeit, daß Trialkohole gebildet werden. Je mehr Verbindungen aber nebeneinander entstehen, desto schwieriger ist die Isolierung krystallisierter Produkte. Aus diesem Grunde ist es auch naheliegend, daß bei den Kresolen der Ablauf dieser Reaktion an der p-Verbindung, die die geringste Anzahl von Möglichkeiten aufweist, bisher eingehender und vor allem mit mehr Erfolg studiert wurde als an der o-Verbindung.

Die Produkte, die p-Kresol bei der alkalischen Kondensation mit Formaldehyd gibt, sind daher schon lange bekannt. Die in den ersten diesbezüglichen Arbeiten[1,2]) vorhandenen Unklarheiten wurden vor allem durch die exakte Arbeit von

[1]) Lederer, J. prakt. Chem. (2) 50, 223 (1894).
[2]) Manasse, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2409 (1894).

Auwers[3]) beseitigt, aus der hervorgeht, daß in diesem Falle der Monoalkohol (1,2¹-Dioxy-2,4-dimethyl-benzol I) und der Dialkohol (1,2¹,6¹-Trioxy-2,4,6-trimethyl-benzol II) isoliert werden können.



Anders liegen die Verhältnisse beim o-Kresol. In der Literatur sind nur wenige, zum Teil ungenaue und widersprechende Angaben zu finden. So schreibt Lederer[1]), daß er bei der Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd einen Oxymethyl-(1,2)-benzylalkohol erhalten habe, der in Nadeln krystallisiert, bei 40° schmilzt und mit Eisenchlorid eine blaue Färbung gibt. Doch fehlen alle näheren Angaben über Darstellung und Isolierung und die Verbindung ist auch im Beilstein-Handbuch nicht aufgenommen. Andere Angaben enthält eine Patentschrift[4]) von Bayer & Co., die besagt, daß man bei dem Verfahren von Lederer und Manasse aus o-Kresol vorwiegend den Homo-p-oxybenzylalkohol erhält, der aus Chloroform umkrystallisiert bei 87° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe löst. Reychler[5]) veröffentlicht ein Verfahren, nach welchem er aus p-Kresol, Natrium und Trioxymethylen die beiden oben erwähnten Alkohole erhalten hat und bemerkt, daß er aus o-Kresol ein analoges krystallisiertes Produkt bekommen haben. Da jedoch alle näheren Angaben fehlen, ist diese Literaturstelle im Zusammenhang mit dieser Arbeit ohne Bedeutung.

Die einzige Arbeit, in der Reaktionsprodukte des o-Kresols näher beschrieben sind, ist die von Granger[6]). Er hat den o-Kresoldialkohol (V) und als Nebenprodukt ein Diphenylmethanderivat erhalten. Zinke[7]), Hanus und Ziegler haben bewiesen,

---

[3]) Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2524 (1907).
[4]) Bayer & Co., DRP. 85588; Frdl. **4**, 95.
[5]) Reychler, C. **1908**, I, 715.
[6]) Granger, Ind. Engng. Chem. **24**, 444 (1932); C. **1932**, II, 130.
[7]) Zinke, Hanus u. Ziegler, J. prakt. Chem. (2) **152**, 127 (1939).

daß letzteres ein Dioxy-dimethyl-diphenylmethan-dialkohol, und zwar das Bis-(4,5[1]-dioxy-3,5-dimethyl-phenyl)-methan (VI) ist. Bezüglich der beiden theoretisch möglichen Monoalkohole schreibt Granger jedoch nur, daß er bei Anwendung äquimolekularer Mengen von o-Kresol und Formaldehyd ein Gemisch von zwei gefärbten öligen Flüssigkeiten erhalten habe und es sich dabei vermutlich um die beiden Monoalkohole handelt. Granger nimmt an, daß die in der oben erwähnten Patentschrift[4]) beschriebene Verbindung kein Monoalkohol, sondern der verhältnismäßig leicht zugängliche Dialkohol war.

Andere Arbeiten über die alkalische Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd sind in der Literatur nicht zu finden. Auch Auwers[3]) erwähnt in seiner umfangreichen Arbeit über die Reaktion von Lederer und Manasse nur, daß versucht wurde zum schwer erhältlichen o-Kresolmonoalkohol auf dem Umweg über das p-Brom-o-kresol zu gelangen, was aber daran scheiterte, daß diese Verbindung der Kondensation mit Formaldehyd nicht zugänglich war.

Die Ursache, daß in diesem Falle noch nicht alle Reaktionsprodukte eindeutig beschrieben sind, liegt, wie schon oben erwähnt, wohl darin, daß im erhaltenen Produkt ein Gemisch von vier Phenolalkoholen vorliegen kann, dem außerdem noch reichlich unverändertes Kresol beigemengt ist. Da jedoch bei den Phenolalkoholen und ganz besonders bei den tiefschmelzenden Verbindungen geringe Mengen einer Beimengung genügen um die Krystallisation zu verhindern, gelingt es nur sehr schwer, die einzelnen Produkte zu isolieren.

In der vorliegenden Arbeit habe ich nun die Reaktion von o-Kresol mit Formaldehyd näher studiert, und die beiden umstrittenen Monoalkohole isoliert und beschrieben. Verschiedene Anhaltspunkte lieferte mir auch die Arbeit von Goethals[8]), der aus Guajacol mit Formaldehyd einen Monoalkohol, einen Dialkohol und ein Diphenylmethanderivat erhielt.

Die Aufgabe, die ich mir stellte, zerfällt in drei Teile:

1. Der Versuch, den Nachweis zu erbringen, daß im Reaktionsprodukt von äquimolekularen Mengen o-Kresol und Formaldehyd tatsächlich alle theoretisch möglichen Phenol-

[8]) Goethals, Natuurwetensch. Tijdschr. 18, 249 (1936); C. 1937, I, 580.

alkohole vorhanden sind. (Goethals nimmt z. B. an, daß bei der Reaktion mit Guajacol der o-Monoalkohol zur Bildung der Diphenylmethanverbindung verbraucht wird.)

2. Die Isolierung und Reindarstellung der beiden Monoalkohole.

3. Die Bildungsmöglichkeiten und Eigenschaften des Dioxydiphenylmethandialkoholes.

Die Lösung der ersten Frage gelang mir dadurch, daß ich das bei der Reaktion von äquimolekularen Mengen erhaltene Gemisch unter milden Bedingungen oxydierte. Ich erhielt dabei die beiden von Tiemann[9]) und Schotten aus o-Kresol und Chloroform dargestellten Monoaldehyde (VII und VIII) und den in der Literatur noch nicht beschriebenen Dialdehyd (IX) des o-Kresols. Da, wie noch gezeigt wird, durch Erwärmen des alkalischen Reaktionsgemisches die Bildung des Diphenylmethankörpers gefördert wird und dieser außerdem kein einheitliches Oxydationsprodukt gab, mußte seine Anwesenheit schon vor der Oxydation nachgewiesen werden. Dies geschah mit Hilfe der später beschriebenen Farbreaktion. Die beiden Mono-, sowie der Dialdehyd wurden von dem noch vorhandenen Kresol durch Überführung in die Bisulfitverbindungen und untereinander mit Hilfe der Wasserdampfdestillation getrennt. Die Oxydation wurde nach dem Verfahren des DRP. 580981[10]) mit m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium ausgeführt.

Schwieriger gestaltete sich die Isolierung und Reindarstellung der Monoalkohole, da, wie gezeigt wurde, tatsächlich ein Gemisch von fünf Verbindungen vorliegt. Eine erste grobe Trennung versuchte ich auf Grund der Verschiedenheit der sauren Eigenschaften der Verbindungen zu erreichen. Schon Goethals[8]) trennt unverändertes Guajacol vom Vanillinalkohol dadurch, daß er zur Lösung der Natriumsalze der beiden Verbindungen nur 10% der berechneten Menge an Säure zufügt, wodurch vor allem das schwächer saure Guajacol frei wird und abgetrennt werden kann. Ich versuchte nun durch diese fraktionierte Neutralisation Ausschnitte zu bekommen, in denen vorwiegend die Monoalkohole angehäuft sind. Die durch 5-maliges

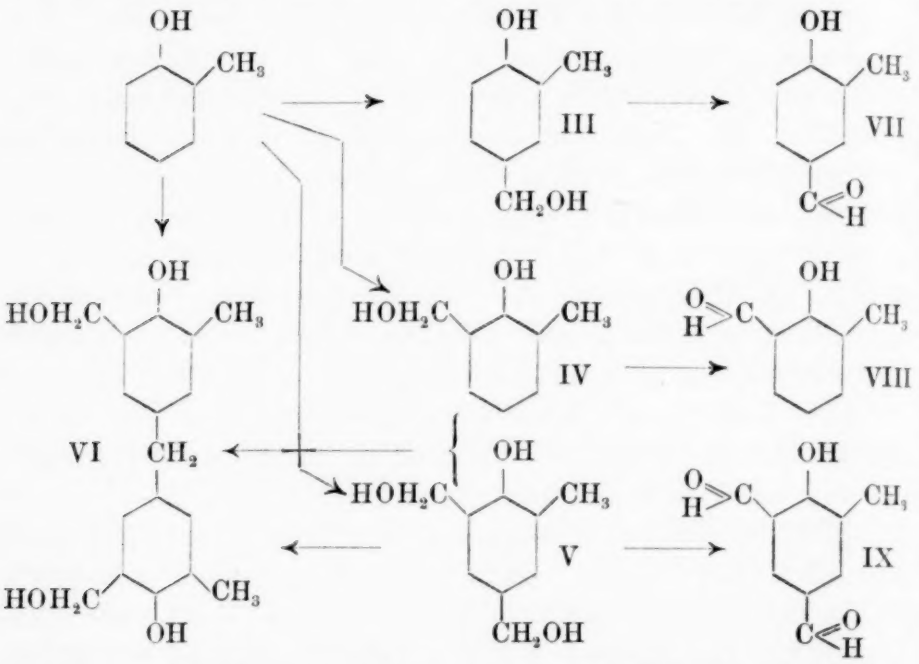
[9]) Tiemann u. Schotten, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 772 (1878).

[10]) Hoffmann-La Roche & Co., DRP. 578037 u. 580981; C. 1933, I, 3788 u. C. 1933, II, 1762.

Zufügen von je 20% der für die Gesamtneutralisation nötigen Säuremenge erhaltenen Fraktionen oxydierte ich einzeln nach dem oben angegebenen Verfahren, um einen Überblick über die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte zu bekommen. Wie zu erwarten war, zeigte es sich, daß bei der Neutralisation zuerst das unveränderte Kresol, dann die Monoalkohole und schließlich die Diphenylmethanverbindung und der Dialkohol in Freiheit gesetzt werden. Wie aus dem Versuchsteil hervorgeht, ist eine scharfe Trennung auf diese Weise natürlich nicht möglich, aber man kann dadurch eine Fraktion abtrennen, welche die Hauptmenge der bei der Reaktion entstehenden Monoalkohole enthält. Die Alkohole selbst trennte ich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff und isolierte sie durch Ausschütteln mit Wasser und Äther. Die Löslichkeitsverhältnisse in Tetrachlorkohlenstoff beschreibt auch Granger bei den von ihm erhaltenen öligen Produkten, seine Angaben bezüglich der Wasserlöslichkeit stimmen jedoch nicht mit meinen Beobachtungen überein. Nach längerem Bemühen erhielt ich die beiden Monoalkohole in krystallisierter Form, die diesbezüglichen Einzelheiten sind aus dem Versuchsteil ersichtlich. Die Stellung der Methylolgruppen bewies ich durch Oxydation zu den oben erwähnten Aldehyden. Die Substanz, bei der sich die Alkoholgruppe in der p-Stellung (III) befindet, schmilzt zwischen 81—84°, die entsprechende o-Verbindung (IV) bei 32,8—33,8°.

Was nun die oben zitierten Literaturstellen betrifft, halte ich trotz einer gewissen Ähnlichkeit der Schmelzpunkte die Annahme Grangers für berechtigt, daß es sich bei der in der Patentschrift als Homo-p-oxybenzylalkohol beschriebenen Verbindung in Wirklichkeit um den Dialkohol handelt. Es sprechen dafür folgende Gründe: Der Dialkohol entsteht bei der Reaktion in wesentlich größerer Menge, vor allem aber läßt er sich viel leichter isolieren. Bei der Krystallisation aus Chloroform erhält man leicht ein durch Diphenylmethanderivat und evtl. Monoalkohol verunreinigtes Produkt, bei dem dann der Schmelzpunkt entsprechend herabgedrückt ist und das auch mit konz. Schwefelsäure die angeführte himbeerrote Färbung gibt. Der von mir dargestellte Monoalkohol löst sich dagegen in Schwefelsäure mit bräunlich-roter Farbe.

Der von mir erhaltene o-Monoalkohol dürfte mit der von Lederer angegebenen Verbindung identisch sein, doch gelang es mir nicht, den von ihm angeführten Schmelzpunkt zu erreichen. Außerdem erscheint es ungewöhnlich, daß Lederer aus dem Reaktionsgemisch nur diejenige Verbindung gewonnen hat, deren Isolierung mit den größten Schwierigkeiten verbunden ist.



Meine weiteren Untersuchungen gelten der Diphenylmethanverbindung. Wie schon angeführt, wurde der Strukturbeweis in der Arbeit von Zinke[7]), Hanus und Ziegler erbracht. Granger[6]) hat diese Verbindung nur als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dialkoholes gewonnen. In der oben angeführten Arbeit wurde aber schon erwähnt, daß bei Verringerung der Formaldehydmenge und Erwärmen auf 40—50° das Diphenylmethanderivat in guter Ausbeute entsteht. Ich suchte nun nach den Bedingungen, von denen es abhängig ist, ob einfache Phenolalkohole oder die Diphenylmethanverbindungen gebildet werden, und es ergab sich, daß wir in dem erwähnten Beispiel irrtümlich die gute Ausbeute an letzterem der Verringerung der Formaldehydmenge zuschrieben, in Wirklichkeit aber vor allem Reaktionstemperatur und Reaktionszeit entscheidend sind.

Granger schreibt, diese Verbindung könnte durch Kondensation des Dialkoholes mit Monoalkohol entstanden sein. Goethals[8]) nimmt dasselbe für die analoge Verbindung des Guajacols an und glaubt, daß dies die Ursache sei, weshalb er den o-Monoalkohol nicht isolieren konnte. Aus meinen Versuchen ergab sich nun, daß diese Art der Reaktion nur bei äquimolekularen Reaktionsansätzen in Frage kommt. Wenn man dagegen wie Granger auf 1 Mol Kresol 2 Mol Formaldehyd einwirken läßt, geht die Bildung des Diphenylmethankörpers ausschließlich über den Dialkohol vor sich. Ich erhielt aus der alkalischen Lösung von 1 Mol o-Monoalkohol und 1 Mol Dialkohol nach 2-tägigem Stehen bei 15° das Diphenylmethanprodukt in sehr guter Ausbeute. Damit erklärt sich, daß äquimolekulare Reaktionsansätze auch bei niedriger Temperatur immer geringe Mengen von dieser Verbindung geben. Bei Anwendung von 2 Mol Formaldehyd dagegen zeigte sich, daß sowohl bei niedriger als auch bei höherer Temperatur zuerst fast quantitativ der Dialkohol und aus diesem erst nach längerem Stehen die Diphenylmethanverbindung entsteht. Die Zeit, die zur Weiterkondensation nötig ist, hängt in starkem Maße von der Temperatur ab. Geht die Reaktion z. B. bei 10° vor sich, erhält man nach 3 Tagen noch reinen Dialkohol und erst nach 3-wöchigem Stehen überwiegt die Menge des Diphenylmethankörpers. Bei 40° dagegen ist nach 2 Tagen schon eine beträchtliche Menge von diesem entstanden und nach 4 Tagen beträgt der Anteil des Dialkoholes kaum noch ein Drittel.

Die besonders durch Erwärmen begünstigte Bildung des Diphenylmethanderivates erklärt auch, daß aus o-Kresol gewonnene technische Produkte andere, vor allem mehr novolakartige Eigenschaften zeigen als die Abkömmlinge des p- und m-Kresols[11]).

Die charakteristische rote Färbung, die Reaktionsansätze annehmen, sobald Diphenylmethanderivat entstanden ist, wurde in der Arbeit von Zinke[7]), Hanus und Ziegler irrtümlich als die Lösungsfarbe der Verbindung in Lauge angegeben. Ich

[11]) Scheiber u. Sändig, Die künstlichen Harze, Stuttgart 1929, S. 212 u. 223; Scheiber, Kunststoffe, Leipzig 1934, S. 202; Blumer, DRP. 206904; Frdl. IX, 1118; C. 1909, I, 965.

habe nun gefunden, daß sich reinster Diphenylmethankörper in Lauge farblos löst, diese Lösung aber sehr leicht durch Oxydation eine rote Färbung annimmt. Diese Färbung erhält man auch, wenn man die alkoholische Lösung der Verbindung mit einem Tropfen Chlorkalklösung versetzt. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und geeignet, geringe Mengen dieses Körpers qualitativ nachzuweisen. An der Aufklärung der Struktur dieses roten Oxydationsproduktes wird in unserem Institut noch gearbeitet. Verschiedene Beobachtungen würden dafür sprechen, daß es sich dabei um einen Abkömmling des Benzochinon-(1,4)-[(4-oxy-phenyl)-methid] handelt. Halogenderivate dieser Verbindung wurden von Th. Zincke[12]) und Mitarbeitern dargestellt und zeigen nach den Angaben in der Literatur in mancher Beziehung ähnliche Eigenschaften. Für eine Chinonmethid-Bildung würde auch sprechen, daß diese Farbreaktion alle p,p'-Dioxy-diphenyl-methan-Verbindungen geben, bei denen die Methylengruppe unbesetzt ist, während z. B. das p,p'-Dioxydiphenyl-dimethyl-methan keine Färbung gibt.

Die Versuche aus dem Diphenol-methan-dialkohol durch Oxydation den entsprechenden Dialdehyd zu bekommen, führten noch zu keinem Ergebnis. Je nach Stärke des Oxydationsmittels erhielt ich neben anderen Produkten kleinere oder größere Mengen o-Kresol-dialdehyd.

Granger schreibt weiter, daß beim Erhitzen des Diphenylmethanproduktes auf 185° 2 Mol Wasser abgespalten werden, und da nach seiner Erfahrung die Menge des abgespalteten Wassers ein Maß für die Zahl der Alkoholgruppen sein soll, schließt er, daß die Verbindung zwei Methylolgruppen enthält. Da diese Art des Schlusses in Widerspruch steht mit den Erfahrungen unserer bisherigen Arbeiten[7,13]) auf diesem Gebiete, aus denen hervorgeht, daß Dialkohole immer nur 1 Mol Wasser abspalten, habe ich die Absicht, die Verharzung dieser Verbindung näher zu studieren, um feststellen zu können, ob Diphenylmethanderivate diesbezüglich ein prinzipiell anderes

---

[12]) Th. Zinke u. Krügener, Liebigs Ann. Chem. **330**, 62 u. 71 (1904); Th. Zincke u. Birschel, Liebigs Ann. Chem. **362**, 234 u. 239 (1908).

[13]) Hanus u. Fuchs, J. prakt. Chem. (2) **153**, 327 (1939).

Verhalten zeigen. Über die Ergebnisse dieser Versuche wird in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Zinke, danke ich für die wertvolle Unterstützung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Beschreibung der Versuche

Oxydation des aus 1 Mol o-Kresol und 1 Mol Formaldehyd erhaltenen Gemisches

54 g o-Kresol wurden in 200 g 10%-iger Natronlauge gelöst und mit 38 g 40%-iger Formaldehydlösung 2 Tage bei 10—15° stehen gelassen. Dann wurden noch weitere 250 g 10%-ige Natronlauge zugegeben und das Gemisch mit 90 g m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung mit überschüssiger, verd. Natriumbisulfitlösung geschüttelt. (Konz. Bisulfitlösung nimmt den o-Monoaldehyd schlecht auf.) Im Äther bleibt das unveränderte o-Kresol.

Die Bisulfitlösung wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das zuerst übergehende gelb gefärbte Öl wurde als o-Kresol-o-monoaldehyd identifiziert. Sobald alles Öl übergegangen war, wurde die Vorlage gewechselt und eine schwerer flüchtige, in weißen Nadeln krystallisierende Verbindung getrennt aufgefangen. Die Untersuchung ergab, daß es sich dabei um den o-Kresol-(2,6)-dialdehyd handelt. Die dritte Verbindung, der nicht flüchtige o-Kresol-p-monoaldehyd krystallisierte beim Abkühlen des Destillationsrückstandes aus.

a) o-Kresol-o-monoaldehyd (1-Oxy-6[1]-oxo-2,6-dimethyl-benzol) (VIII)

Das bei der Wasserdampfdestillation gewonnene Öl zeigte die Eigenschaften des von Tiemann[9]) und Schotten dargestellten o-Kresol-o-monoaldehydes.

Das zur eindeutigen Identifizierung dargestellte Oxim zeigte in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur[14]) einen Schmelzpunkt von 99° und die violette Eisenchloridfärbung.

[14]) Paschen, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3668, 3672 (1891).

b) o-Kresol-p-monoaldehyd (1-Oxy-4^1-oxo-2,4-dimethyl-benzol) (VII)

Die nach dem Erkalten des Destillationsrückstandes gewonnenen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt von 114—115°. (Tiemann und Schotten: 115°.)

Das Oxim hatte den Schmelzpunkt von 143—144° (Paschen: 143,5°), gab aber entgegen den Angaben von Paschen keine Färbung mit Eisenchlorid.

c) o-Kresol-dialdehyd (1-Oxy-4^1,6^1-dioxo-2,4,6-trimethyl-benzol) (IX)

Diese in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung kann, wie schon oben erwähnt, infolge ihrer schwereren Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen leicht vom o-Kresol-o-monoaldehyd abgetrennt werden. Das erhaltene Produkt wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und für die Analyse außerdem i. V. sublimiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 122—122,6°.

5,261 mg Subst.: 12,67 mg CO_2, 2,27 mg H_2O.

$C_9H_8O_3$ Ber. C 65,83 H 4,91 Gef. C 65,68 H 4,83

In Natronlauge löst sich die neue Verbindung mit gelber Farbe, mit Eisenchlorid gibt ihre wäßrige Lösung eine weinrote Färbung.

Das auf dem üblichen Wege dargestellte Dioxim wurde vom beigemengten Dialdehyd auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in kaltem Alkohol getrennt. Die Verbindung wurde aus der alkoholischen Lösung mit Wasser abgeschieden und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln; beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen beginnt die Substanz bei 174° zu sintern und schmilzt bei 182—183°. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine schwarz-grüne Färbung.

3,551 mg Subst.: 7,26 mg CO_2, 1,69 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_3N$ Ber. C 55,64 H 5,19 Gef. C 55,76 H 5,32

Zur Kontrolle wurde der Dialdehyd auch aus reinem o-Kresol-dialkohol durch direkte Oxydation mit Chromsäure in Eisessig dargestellt. Das in schlechter Ausbeute erhaltene Rohprodukt wurde zur Reinigung 2-mal i. V. sublimiert. Die Eigenschaften der Verbindung stimmen mit den oben beschriebenen überein. Schmp. 122—122,6°.

4,511 mg Subst.: 10,86 mg CO_2, 2,04 mg H_2O.

$C_9H_8O_3$ Ber. C 65,83 H 4,91 Gef. C 65,66 H 5,06

Versuch einer fraktionierten Aufarbeitung der aus 1 Mol o-Kresol und 1 Mol Formaldehyd erhaltenen Produkte

108 g o-Kresol mit 400 g 10%-iger Natronlauge und 76 g 40%-iger Formaldehydlösung bei 10—15° 2 Tage stehen gelassen. Nun wurden 5-mal je 20% der zur Neutralisation nötigen Menge verd. Schwefelsäure zugefügt, die jeweils frei werdenden Produkte in Äther aufgenommen und abgetrennt. Eine kleine Probe jeder Fraktion wurde mit Chlorkalklösung auf die Anwesenheit von Diphenylmethanderivat geprüft. Zu den in Äther aufgenommenen Fraktionen wurden je 180 g 10%-ige Natronlauge zugegeben, die alkalischen Lösungen abgetrennt und mit 36 g m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die weitere Aufarbeitung und Trennung der oxydierten Produkte geschah nach dem im ersten Versuch beschriebenen Verfahren.

Ergebnisse: Beim Zufügen der ersten 20% der Säure werden sehr viel Kresol und geringe Spuren der Monoalkohole in Freiheit gesetzt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der zweiten Fraktion, nur hat die Menge der Monoalkohole schon zugenommen. Die dritte Fraktion enthält vorwiegend Monoalkohole, aber auch schon Spuren der Diphenylmethanverbindung und des Dialkoholes. In der vierten Fraktion überwiegt bereits der Dialkohol und die fünfte enthält fast nur letzteren neben wenig Diphenylmethankörper und kleinen Mengen von p-Monoalkohol. Ob in der letzten Fraktion der o-Monoalkohol schon bei der Neutralisation nicht vorhanden war, oder ob er nachträglich beim Erhitzen zur Bildung von Diphenylmethanderivat verbraucht wurde, ließ sich nicht feststellen. Es ist aber wegen der geringen Mengen, die in der letzten Fraktion noch vorhanden sein könnten, für meine Versuche ohne Bedeutung.

o- und p-Monoalkohol des o-Kresols

Ansatz: 108 g o-Kresol, 400 g 10%-ige Natronlauge und 76 g 40%-ige Formaldehydlösung, 2 Tage, 10—15°.

Mit 40% der berechneten Menge verd. Schwefelsäure versetzt, ausgeäthert und die ätherische Schicht abgetrennt. Zur alkalischen Lösung weitere 30% der Säure zugefügt und wieder ausgeäthert. Aus der noch nicht neutralisierten Flüssigkeit

kann der Dialkohol in guter Ausbeute gewonnen werden. Die zuletzt gewonnene ätherische Lösung enthält, wie aus dem vorgehend beschriebenen Versuch ersichtlich ist, hauptsächlich die beiden Monoalkohole. Der Äther wird i. V. abgedampft und das zurückbleibende Öl mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt.

a) o-Monoalkohol des o-Kresols (1,6[1]-Dioxy-2,6-dimethyl-benzol) (IV)

Die Tetrachlorkohlenstofflösung wurde mit viel Wasser und dieses wieder mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Schicht getrocknet und der Äther i. V. abgedampft. Es hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das nach längerem, oft mehrstündigem Rühren, unter gleichzeitiger Kühlung mit Kältemischung erstarrt. Bei Zimmertemperatur schmilzt die Hauptmenge der Substanz wieder, wird aber nach mehrtägigem Stehen fest. Die Krystalle von noch anhaftendem Öl (z. T. o-Kresol) durch Abpressen befreit und bei 40° in Ligroin gelöst. Beim Abkühlen der Lösung krystallisiert die Verbindung in langen weißen Nadeln vom Schmp. 32,8—33,8° aus.

Für die Analyse wurde die Verbindung mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert.

4,633 mg Subst.: 11,79 mg CO_2, 3,16 mg H_2O.

$C_8H_{10}O_2$ Ber. C 69,53 H 7,30 Gef. C 69,40 H 7,63

Die Substanz löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser sehr leicht, schwerer in Ligroin und Petroläther. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine violett-blaue Färbung, die beim längeren Stehen über Blau und Grün nach Gelb umschlägt. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit bräunlich-roter Färbung.

Die Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium ergab den oben beschriebenen o-Monoaldehyd des o-Kresols.

b) p-Monoalkohol des o-Kresols (1,4[1]-Dioxy-2,4-dimethyl-benzol) (III)

Das in Tetrachlorkohlenstoff unlösliche Öl mit viel Wasser ausgeschüttelt. Dabei scheiden sich geringe Mengen des Diphenylmethanderivates aus und werden abgetrennt. Die wäßrige Lösung wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht getrocknet und der Äther i. V. abgedampft. Nach längerem Rühren unter Kühlung auf — 10° scheiden sich im Öl Krystalle aus, die auf Grund ihrer rautenförmigen Gestalt leicht vom o-Monoalkohol

zu unterscheiden sind. Durch Behandeln mit Methylenchlorid wird das Öl in Lösung gebracht, und die Krystalle können abgetrennt werden. Das Produkt enthält meist noch geringe Mengen Dialkohol und Diphenylmethanderivat. Die Trennung von ersterem gelingt durch Anrühren mit ganz wenig kaltem Wasser, in welchem der Dialkohol leichter löslich ist. Dies wird so oft wiederholt, bis das Produkt keine Eisenchloridreaktion mehr gibt, leider ist diese Art der Trennung aber mit großen Verlusten verbunden. Die Diphenylmethanverbindung wird durch Umkrystallisieren des Monoalkohols aus Chloroform entfernt. Die Substanz schmilzt zwischen 81 und 84°.

5,534 mg Subst.: 14,04 mg CO_2, 3,66 mg H_2O.

$C_8H_{10}O_2$ Ber. C 69,53 H 7,30 Gef. C 69,20 H 7,40

Die reine Verbindung gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. In den organischen Lösungsmitteln und in Wasser ist sie etwas schwerer löslich als die entsprechende o-Verbindung. Wenig löslich ist sie in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther. In konz. Schwefelsäure löst sie sich wie die o-Verbindung mit bräunlich-roter Farbe.

Die Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium lieferte den oben beschriebenen p-Monoaldehyd des o-Kresols.

Versuche mit 1 Mol o-Kresol und 2 Mol Formaldehyd

a) Reaktionsansatz: 54 g o-Kresol, 200 g 10%-ige Natronlauge und 76 g 40%-ige Formaldehydlösung. Reaktionstemperatur: 10°, Reaktionszeit: 3 Tage.

Zur Entfernung des unverändert gebliebenen o-Kresols wird das Gemisch mit 5% der für die Gesamtneutralisation nötigen Menge verd. Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Die Hauptmenge gibt bei der Neutralisation mit verd. Schwefelsäure zuerst ein dunkles Öl, das aber nach kurzer Zeit erstarrt. Die abgetrennten Krystalle werden aus Chloroform umkrystallisiert, Schmp. 94° [Granger[6]): 94°]. Das bei diesem Versuch erhaltene Produkt ist reiner o-Kresoldialkohol.

Mit Eisenchlorid gibt die Verbindung eine blaue, mit Chlorkalklösung ihre alkoholische Lösung eine gelbe Färbung. Konz. Schwefelsäure wird schwach himbeerrot gefärbt, die Farbe geht aber bald in Bräunlich-rot über. Die Hauptmenge der Substanz bleibt jedoch ungelöst und verkohlt.

b) Reaktionsansatz: 27 g o-Kresol, 100 g 10%-ige Natronlauge und 38 g 40%-ige Formaldehydlösung. Reaktionstemperatur: 10°, Reaktionszeit: 14 Tage.

Bei der Neutralisation erhält man ein Gemisch von o-Kresoldialkohol und Diphenylmethanderivat, doch überwiegt beträchtlich die Menge des ersteren.

c) Reaktionsansatz und Reaktionstemperatur wie bei b). Reaktionszeit: 21 Tage.

Bei der Neutralisation erhält man wesentlich mehr Diphenylmethanderivat als Dialkohol.

d) Reaktionsansatz: 54 g o-Kresol, 200 g 10%-ige Natronlauge und 76 g 40%-ige Formaldehydlösung. Reaktionstemperatur: 25—30°, Reaktionszeit: 7 Tage.

Mit 5% der berechneten Menge verd. Schwefelsäure versetzt, das frei werdende o-Kresol in Äther aufgenommen und abgetrennt. Beim Neutralisieren der Hauptmenge entsteht ein Öl und nach längerem Stehen scheidet sich eine größere Menge von Krystallen ab. Das Rohprodukt besteht aus Diphenylmethanderivat, das durch ganz wenig o-Kresoldialkohol verunreinigt ist. Durch Behandeln mit Äther wird das Öl und damit auch der vorhandene Dialkohol abgetrennt. Das Diphenylmethanderivat zeigt nach abwechselndem Umkrystallisieren aus Toluol und Wasser den in der Literatur[6, 7]) angegebenen Schmelzpunkt von 155°. Hellgelbe Nadeln.

Die Verbindung gibt eine blaue Färbung mit Eisenchlorid, wäßrige Chlorkalklösung färbt ihre alkoholische Lösung intensiv rot. In wäßriger Natronlauge löst sie sich farblos, beim Stehen an der Luft nimmt die Lösung aber eine rote Färbung an. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine schwach himbeerrote Farbe, die Hauptmenge löst sich darin nicht und verkohlt.

e) Reaktionsansatz: 27 g o-Kresol, 100 g 10%-ige Natronlauge und 38 g 40%-ige Formaldehydlösung. Reaktionstemperatur: 40°, Reaktionszeit: 1 Tag.

Aufarbeitung wie bei den vorhergehenden Versuchen. Das Kondensationsprodukt besteht vorwiegend aus o-Kresol-dialkohol, die Menge des entstandenen Diphenylmethanderivates ist ziemlich gering.

f) Reaktionsansatz und Reaktionstemperatur wie bei Versuch e). Reaktionszeit: 2 Tage.

Aufarbeitung wie oben. Man erhält ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen o-Kresol-dialkohol und Diphenylmethanderivat.

g) Reaktionsansatz und Reaktionstemperatur wie bei e) und f). Reaktionszeit: 4 Tage.

Das entstandene Gemisch besteht vorwiegend aus Diphenylmethanderivat, die Menge des o-Kresol-dialkohols beträgt kaum ein Drittel.

Diphenylmethanderivat aus 1 Mol o-Kresol-o-monoalkohol und 1 Mol o-Kresoldialkohol

0,70 g o-Kresol-o-monoalkohol und 0,85 g o-Kresoldialkohol in der berechneten Menge 10%-iger Natronlauge gelöst und 3 Tage bei 15° stehen gelassen. Beim vorsichtigen Neutralisieren erhält man das Diphenylmethanderivat in guter Ausbeute.

Diphenylmethanderivat aus o-Kresoldialkohol

Nach 3-tägigem Stehen einer Lösung von o-Kresoldialkohol in der berechneten Menge Natronlauge bei 40° erhält man ein Gemisch von Diphenylmethanderivat und o-Kresoldialkohol.

Nach 4-tägigem Stehen ist die Hauptmenge verharzt, das vorhandene krystallisierte Produkt besteht aus reinem Diphenylmethanderivat.

o-Kresoldialdehyd aus Diphenylmethanderivat

4,5 g Diphenylmethanderivat mit 70 ccm Eisessig und 9 g Natriumdichromat am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Produkt in Lauge gelöst und mit Säure wieder gefällt. Beim Sublimieren i. V. erhält man ein Produkt, das sich als identisch mit dem oben beschriebenen o-Kresoldialdehyd erwies.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. Erich Fuchs ausgeführt.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Die höheren Homologen der Azophenol-, Azoxyphenol- und Azomethinphenoläther

Von **C. Weygand** und **R. Gabler**[1])

(Eingegangen am 24. April 1940)

Zur Untersuchung ihrer krystallin-flüssigen Formen haben wir zahlreiche höhere Homologe des p-Azoxy- und des p-Azoanisols, des Anisal-anisidins und anderer, ähnlich gebauter Substanzen aufgebaut, wobei präparative Erfahrungen gesammelt wurden, die auch anderweit nützlich sein können. Wir beschreiben daher, nachdem schon an anderer Stelle[2]) mehrfach über die Ergebnisse der morphologischen Untersuchungen berichtet worden ist, hier die Darstellung dieser Substanzen und die der noch unbekannten Zwischenprodukte.

1. p-Nitrophenol-alkyläther

Die von L. Spiegel und S. Sabbath[3]) angegebene Methode, die Nitrophenoläther durch Erhitzen der Alkylbromide mit Nitrophenolkalium im Autoklaven darzustellen, befriedigte nicht. Besser gelang die Präparation im Einschlußrohr aus Durobaxglas:

Z. B. wurden 17,7 g staubtrocknes p-Nitrophenolkalium mit 20 g n-Butylbromid und 10 ccm abs. Alkohol 3 Stunden lang auf 170—190° erhitzt, nach dem Abkühlen die alkoholische Lösung vom ausgeschiedenen Kaliumbromid abfiltriert und wie üblich aufgearbeitet, wobei Ausbeuten von 92% d. Th. an n-Butoxy-nitrobenzol erhalten werden konnten.

---

[1]) R. Gabler, D 15, Leipzig 1939.

[2]) J. prakt. Chem. [2] **151**, 215 (1933); Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2399 (1938); Naturwiss. **27**, 28 (1939); Ztschr. physik. Chem. Abt. B **44**, 69 (1939).

[3]) Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1937 (1901).

Die höheren Homologen, etwa vom n-Octyläther ab, lassen sich jedoch so nicht mehr darstellen, da zu hohe Temperaturen nötig sind und die Rohre den entstehenden Druck nicht mehr aushalten. Man ist dann darauf angewiesen, an Stelle der Bromide die Jodide zu verwenden, die leichter reagieren.

Z. B. wurden aus 17,7 g Nitrophenolkalium, 31 g n-Nonyljodid und 10 ccm Alkohol nach 3-stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° 74 % d. Th. an p-n-Nonoxynitrobenzol gewonnen.

Um das Arbeiten im Bombenrohr zu vermeiden, wurden andere Verfahren versucht. Man kann bei den niederen Gliedern die Alkyljodide längere Zeit mit einer Lösung von p-Nitrophenol in methylalkoholischem Kali kochen:

Z. B. wurden 14 g p-Nitrophenol und 22 g n-Amyljodid mit einer Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methanol 40 Stunden lang zum Sieden erhitzt, danach mit Äther aufgenommen, unverbrauchtes Nitrophenol mit Natronlauge ausgeschüttelt und dann wie üblich aufgearbeitet, wobei das p-n-Pentoxynitrobenzol in einer Ausbeute von 71 % erhalten werden konnte, während im Bombenrohr mit Amylbromid 89 % d. Th. anfielen.

Zur Verbesserung der Ausbeuten und zur Verkürzung der Reaktionsdauer wurden dann Versuche angestellt, die Umsetzung in höher siedenden Mitteln durchzuführen. Dafür wurden zunächst Butanol und Cyclohexanol herangezogen, mit dem in einem ähnlichen Falle (vgl. diese Mitteilung S. 338) gute Erfahrungen gemacht worden waren. Die Ergebnisse waren indessen schlecht, namentlich bei Cyclohexanol, das unter Wasserabspaltung z. T. in Cyclohexen übergeht.

Da der eine von uns[1]) früher bei der Umsetzung von Alkalienolaten und Alkylhalogeniden mit Aceton ausgezeichnete Erfahrungen gemacht hatte, wurden schließlich Ketone verwendet, bei denen derartige Störungen nicht zu erwarten waren.

Sehr glatt und in einer Ausbeute von 90 % d. Th. ließ sich das p-n-Butoxynitrobenzol aus Nitrophenolkalium und Butylbromid in Methyläthylketon gewinnen. Für höhere Glieder der Reihe eignet sich noch besser das Cyclopentanon:

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 687 (1928).

Z. B. wurden 20 g p-Nitrophenolkalium mit 25 g n-Heptylbromid (statt 21 g d. Th.) und 60 g Cyclopentanon unter kräftigem Rühren am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Bereits nach 30 Minuten war ein dicker Brei von Kaliumbromid abgeschieden; nach 2 Stunden waren keine Kaliumphenolat-Partikeln mehr zu bemerken. Nach weiteren 30 Minuten wurde der Kaliumbromidbrei körniger, da offenbar keine neuen Anteile mehr entstanden. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther aufgenommen, mit Natronlauge ausgeschüttelt und weiter wie oben aufgearbeitet. Dabei wurde das n-Heptoxynitrobenzol in einer Ausbeute von 89% d. Th. erhalten, die Hauptmenge des angewandten Cyclopentanons wurde zurückgewonnen.

Das zuletzt geschilderte Verfahren verdient also vor allen anderen den Vorzug, es läßt sich durch Verwendung von Cyclohexanon und Austausch der Bromide gegen die Jodide weiter modifizieren und eignet sich besonders zur Darstellung größerer Mengen.

Tabelle 1

p-Nitrophenyl-	Ausbeute in % d. Th.	Schmp.	Sdp.
1. n-butyläther	92	32°	160—163° 7 mm
2. n-amyläther	89	—	162—163 5
3. n-hexyläther	83	26	172—174 5
4. n-heptyläther . . .	89	—	184—185 5
5. n-octyläther	76	24	196—197 5
6. n-nonyläther . . .	74	20	206—207 7
7. n-decyläther	56	41	
8. n-undecyläther . . .	49	30	
9. n-dodecyläther . . .	55	53	

Substanz	Einwaage mg	N_2 ccm (korr.)	N_2 ber. (%)	N_2 gef. (%)
1. $C_{10}H_{13}O_3N$ . . .	3,598	0,223	7,2	7,0
2. $C_{11}H_{15}O_3N$ . . .	3,071	0,180	6,7	6,7
3. $C_{12}H_{17}O_3N$ . . .	3,964	0,219	6,3	6,3
4. $C_{13}H_{19}O_3N$ . . .	4,863	0,258	5,9	6,0
5. $C_{14}H_{21}O_3N$ . . .	4,365	0,212	5,6	5,5
6. $C_{15}H_{23}O_3N$ . . .	4,808	0,224	5,3	5,4
7. $C_{16}H_{25}O_3N$ . . .	4,083	0,176	5,0	5,0
8. $C_{17}H_{27}O_3N$ . . .	4,120	0,180	4,8	4,9
9. $C_{18}H_{29}O_3N$ . . .	5,410	0,213	4,6	4,6

Die obige Tab. 1 gibt die Siede- und Schmelzpunkte der noch unbekannten Alkoxynitrobenzole; die drei höchsten

Glieder der Reihe fielen direkt krystallin an und brauchten nicht destilliert zu werden.

2. p-Azoxyphenol-di-n-alkyläther

Zur Reduktion der Nitrophenoläther wurde die von K. Elbs[1]) für die Darstellung von p-Nitroanisol angegebene Methode etwas abgeändert:

Die Anodenflüssigkeit befindet sich in einem Becherglas hoher Form, als Anode dient ein Bleiblech. Die Kathodenflüssigkeit, mit Natriumacetat gesättigter 96%-iger Äthylalkohol, kommt in eine Tonzelle. Als Kathode dient entweder ebenfalls Bleiblech oder auch Nickeldrahtnetz. Man löst $^1/_{10}$ Mol des betreffenden Nitroäthers in je 300 ccm Kathodenflüssigkeit und elektrolysiert unter sehr gutem Rühren mit anfangs geringer Stromstärke. Die Stromstärke soll auch später nicht über 2 Amp. auf 10 qcm gesteigert werden. Die Temperatur läßt sich mit Hilfe eines Eintauchkühlers, wozu man den Spitzkühler eines Beckmannschen Siedeapparats verwenden kann, oder durch Einstellen der ganzen Zelle in kaltes Wasser regulieren. Die Dauer der Elektrolyse wird nicht über 20 Amp.st. je $^1/_{10}$ Mol Nitroäther ausgedehnt, um das Auftreten niederer Reduktionsprodukte zu vermeiden.

Wesentlich sind gute Tondiaphragmen, da es sonst zum Übertreten des Anolythen in die Tonzelle kommt. Auch das Umgekehrte wurde beobachtet. In solchen Fällen ist Mühe und Material meist verloren.

Nach Beendigung der Elektrolyse saugt man die ausgeschiedenen Azoxyphenoläther ab und konzentriert die Mutterlaugen. Zur Reinigung krystallisiert man aus Äthanol um, nötigenfalls unter Benzolzusatz bei den höheren Gliedern, die Ausbeuten betragen 50—80% d. Th.

Dabei erscheinen die Äther, mit Ausnahme des Butyläthers, sämtlich in Gestalt von gelben Blättchen. Auch den Butyläther kann man in Blättchen erhalten, wenn man aus Aceton umkrystallisiert, doch geht meist schon unter der Mutterlauge die Umwandlung in die stabile, Nädelchen bildende Form vor sich. Über solche und andere Polymorphieerscheinungen wird bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

[1]) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **7**, 147 (1900).

In der folgenden Tab. 2 sind die angewandten Mengen, die Ausbeuten sowie die Schmelzpunkte und die krystallinflüssigen Fixpunkte zusammengestellt. Dabei bedeutet Klp. den Klärpunkt einer Pl- oder Bz-Form, Uwp. einen Umwandlungspunkt Bz/Pl. Man vergleiche auch die Arbeit: Über die thermische Persistenz von krystallin-flüssigen Phasen von C. Weygand und R. Gabler[1]).

Tabelle 2

p-Azoxyphenol-	Angew. Menge Nitrophenol-alkyläther in g	Ausbeute in % d. Th.	Schmp.	Klpp. u. Uwpp.	
				Pl	Bz
1. di-n-butyläther	9,8	3,8 g = 45	107°	134°	
2. di-n-amyläther	10,5	6,6 = 71	82	119	
3. di-n-hexyläther	11,2	8,6 = 86	81	127	72°
4. di-n-heptyläther	11,8	8,2 = 77	74	122,5	92
5. di-n-octyläther	12,6	6,3 = 55	76	124,5	106
6. di-n-nonyläther	13,3	9,0 = 75	77	121	113
7. di-n-decyläther	13,9	11,3 = 88	78	123	119,5
8. di-n-undecyläther	14,7	12,4 = 84	78		120,5
9. di-n-dodecyläther	15,4	11,1 = 72	82		122

Substanz	Einwaage mg	N_2 ccm (korr.)	N_2 ber. (%)	N_2 gef. (%)
1. $C_{20}H_{26}O_3N_2$ . . .	5,143	0,373	8,2	8,4
2. $C_{22}H_{30}O_3N_2$ . . .	3,720	0,253	7,6	7,7
3. $C_{24}H_{34}O_3N_2$ . . .	4,181	0,259	7,0	7,0
4. $C_{26}H_{38}O_3N_2$ . . .	3,554	0,214	6,6	6,8
5. $C_{28}H_{42}O_3N_2$ . . .	4,435	0,244	6,2	6,3
6. $C_{30}H_{46}O_3N_2$ . . .	3,859	0,199	5,8	6,0
7. $C_{32}H_{50}O_3N_2$ . . .	4,074	0,201	5,5	5,7
8. $C_{34}H_{54}O_3N_2$ . . .	4,463	0,207	5,2	5,3
9. $C_{36}H_{58}O_3N_2$ . . .	4,193	0,185	4,9	5,1

3. p-Azophenol-di-n-alkyläther

Die Azophenoläther lassen sich höchstens bis zum di-n-Butylderivat elektrolytisch gewinnen. Da man stets Azoxy- und Azoäther nebeneinander bekommt, muß man in diesem Falle über die Chlorhydrate der Azoverbindungen trennen, was wegen deren zu geringer Löslichkeit bei den höheren Gliedern nicht mehr möglich ist.

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2399 (1938).

Sie wurden daher aus Azophenol und den Alkyljodiden durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali gewonnen. Zwar sind die Ausbeuten bei diesem Verfahren nicht gut, sie wurden aber wegen seiner Einfachheit in Kauf genommen.

Je 0,54 g Azophenol wurden mit einer Lösung von 0,5 g Kaliumhydroxyd in wechselnden Mengen Methanol und mit überschüssigem Alkyljodid am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich neben Kaliumjodid auch der Azoäther häufig krystallin abschied. Nach dem Erkalten wurden die festen Anteile abfiltriert, gewaschen und getrocknet und mit heißem Benzol extrahiert. Der nach dem Vertreiben des Benzols verbleibende Rückstand wurde aus einem Benzol–Alkohol-Gemisch umkrystallisiert. Sämtliche Azophenoläther krystallisieren in Blättchen, die niederen Glieder sind dunkelgelb, der n-Dodecyläther ist hellgelb. Mehrfach treten polymorphe Formen auf.

In der folgenden Tab. 3 findet man die näheren Angaben, wegen der Bezeichnung wolle man den vorangehenden Absatz vergleichen.

Tabelle 3

p-Azophenol-	Je 0,54 g Azophenol angewandt		Dauer des Erhitzens	Ausbeute % d. Th.	Schmp.	Klpp. u. Uwpp.	
	Jodid g	Methanol ccm	Stdn.			Pl	Bz
1. äthyläther	0,50	10	4	56	159°	150°	
2. n-butyläther	0,50	10	10	32	135	124	
3. n-amyläther	0,50	10	5	45	112	106	
4. n-hexyläther	1,0	20	10	20	102	114	
5. n-heptyläther	1,0	20	20	15	102	109	97°
6. n-octyläther	1,0	20	20	11	98		
7. n-nonyläther	1,0	25	15	15	103	107	99
8. n-dodecyläther	1,5	30	30	6	106		107

Substanz	Einwaage mg	N_2 ccm (korr.)	N_2 ber. (%)	N_2 gef. (%)
2. $C_{20}H_{26}O_2N_2$ . . .	3,418	0,257	8,6	8,6
3. $C_{22}H_{30}O_2N_2$ . . .	3,800	0,260	7,9	7,9
4. $C_{24}H_{34}O_2N_2$ . . .	2,631	0,173	7,3	7,5
5. $C_{26}H_{38}O_2N_2$ . . .	4,485	0,268	6,8	6,8
6. $C_{28}H_{42}O_2N_2$ . . .	4,655	0,254	6,4	6,3
7. $C_{30}H_{46}O_2N_2$ . . .	4,747	0,251	6,0	6,1
7. $C_{36}H_{58}O_2N_2$ . . .	5,125	0,230	5,1	5,1

4. p-Alkoxybenzaldehyde

Zur Darstellung der Homologen des Anisal-anisidins, für die wir die Gruppenbezeichnung Azomethinphenoläther vorschlagen möchten, wurden die höheren Alkoxybenzaldehyde gebraucht.

In Anlehnung an eine Vorschrift von A. Hildesheimer[1]) für p-Äthoxybenzaldehyd wurden je 6,1 g ($^1/_{20}$ Mol) p-Oxybenzaldehyd und 4 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Methanol gelöst und mit einem 20%-igen Überschuß an dem betreffenden Alkyljodid zum Sieden erhitzt, wobei sich Kaliumjodid ausscheidet. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser, verd. Salzsäure, Natriumbicarbonatlösung, nochmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers i. V. fraktioniert. Da die Reaktionsdauer bei den höheren Gliedern in unbequemer Weise anstieg, wurde mit Erfolg Cyclohexanol als Lösungsmittel verwendet:

Die oben angegebenen Reagenzien wurden in je 50 ccm Cyclohexanol gelöst und unter Rühren 4 Stunden lang im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah sinngemäß wie oben, die Ausbeuten waren praktisch die gleichen wie mit Methanol. Die in der folgenden Tab. 4 angegebenen Zeiten gelten für Methanol. Mit Cyclohexanol reichten 4 Stunden auch bei den höheren Gliedern aus.

Tabelle 4

p-Oxybenzaldehyd-	Angew. Menge Alkyljodid in g	Reaktionsdauer in Stdn.	Ausbeute in % d. Th.	Sdp.
1. n-butyläther	11	25	5,7 g = 64	148–149° 10 mm
2. n-amyläther	12	20	6,0 = 63	145–146 5
3. n-hexyläther	12,7	30	6,3 = 61	154–155 6
4. n-heptyläther	13,6	40	8,3 = 75	162–164 7
5. n-octyläther	14,4	30	7,6 = 65	162–163 4
6. n-nonyläther	15,2	45	7,7 = 62	181–183 4
7. iso-propyläther	10,2	9	5,1 = 62	135–136 16
8. iso-amyläther	12,0	24	6,3 = 66	136–137 5
9. iso-hexyläther	12,7	48	7,4 = 72	175–176 15

[1]) Wien. Monatsh. **22**, 499 (1901).

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Substanz	Einwaage mg	CO_2 mg	H_2O mg	C ber. %	C gef. %	H ber. %	H gef. %
1. $C_{11}H_{14}O_2$	4,750	12,877	3,396	74,2	73,9	7,9	8,0
2. $C_{12}H_{16}O_2$	4,213	11,594	3,162	75,0	75,1	8,3	8,4
3. $C_{13}H_{18}O_2$	4,519	12,470	3,467	75,6	75,3	8,7	8,6
4. $C_{14}H_{20}O_2$	3,503	9,809	2,936	76,4	76,4	9,1	9,4
5. $C_{15}H_{22}O_2$	4,092	11,455	3,482	76,4	76,8	9,4	9,5
6. $C_{16}H_{24}O_2$	3,778	10,730	3,300	77,4	77,4	9,7	9,8
7. $C_{10}H_{12}O_2$	4,043	10,864	2,603	73,2	73,3	7,3	7,2
8. $C_{12}H_{16}O_2$	4,263	11,745	3,231	75,0	75,1	8,3	8,5
9. $C_{13}H_{18}O_2$	4,776	13,288	3,706	75,6	75,9	8,7	8,7

5. p-Azomethinphenoläther, $RO.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.OR$

Die Kondensation der p-Alkoxybenzaldehyde mit p-Phenetidin und dessen Homologen verläuft, wie zu erwarten, glatt beim Erwärmen äquimolekularer Mengen der Komponenten in 20—50 ccm Äthanol je $^1/_{100}$ Mol; vielfach setzt die Reaktion schon in der Kälte ein. Durch Umkrystallisieren aus Äthanol erhält man die Azomethinphenoläther regelmäßig in farblosen Blättchen und in fast theoretischen Ausbeuten.

Die nachstehende Tab. 5 gibt die Daten für die einzelnen Glieder der Reihe. Über das Auftreten von zwei Bz-Formen vergleiche man die Arbeit: Über das Auftreten von mehr als zwei polymorphen, krystallin-flüssigen Phasen bei Azomethinverbindungen von C. Weygand und R. Gabler[1]).

Tabelle 5

$R—C_6H_4—CH{=}N—C_6H_4—R'$	R =	R' =	Schmp.	Klpp. u. Uwpp.		
				Pl	Bz I	Bz II
1. n-Propoxybenzal-phenetidin	C_3H_7O-	$-OC_2H_5$	125 °	123,5 °		
2. n-Butoxybenzal- „	C_4H_9O-	„	105,5	129,5		
3. n-Pentoxybenzal- „	$C_5H_{11}O-$	„	102,5	119		
4. n-Hexoxybenzal- „	$C_6H_{13}O-$	„	97,5	122,5		
5. n-Heptoxybenzal- „	$C_7H_{15}O-$	„	100,5	118		
6. n-Octoxybenzal- „	$C_8H_{17}O-$	„	99	119	84 °	79 °
7. n-Nonoxybenzal- „	$C_9H_{19}O-$	„	101,5	115	104	
8. n-Hexadecoxybenzal-phenetidin	$C_{16}H_{33}O-$	„	106,5	105,5		
9. n-Propoxybenzal-n-propoxyanilin	C_3H_7O-	$-OC_3H_7$	133	(ber. 107)		
10. n-Butoxybenzal-n-butoxyanilin	C_4H_9O-	$-OC_4H_9$	125	121		
11. n-Pentoxybenzal-n-pentoxyanilin	$C_5H_{11}O-$	$-OC_5H_{11}$	113	103		
12. n-Nonoxybenzal-anisidin	$C_9H_{19}O-$	$-OCH_3$	108	96		

[1]) J. prakt. Chem. [2] **151**, 215 (1938).

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Substanz	Einwaage mg	N_2 ccm (korr.)	N_2 ber. (%)	N_2 gef. (%)
1. $C_{18}H_{21}O_2N$ . .	3,794	0.164	5,0	4,9
2. $C_{19}H_{23}O_2N$ . .	3,695	0,158	4,7	4,8
3. $C_{20}H_{25}O_2N$ . .	3,980	0,157	4,5	4,5
4. $C_{21}H_{27}O_2N$ . .	4,396	0,164	4,3	4,2
5. $C_{22}H_{29}O_2N$ . .	3,988	0,147	4,2	4,2
6. $C_{23}H_{31}O_2N$ . .	4,970	0,175	4,0	4,1
7. $C_{24}H_{33}O_2N$ . .	4,401	0,147	3,8	3,9
8. $C_{31}H_{47}O_2N$ . .	4,317	0,125	3,0	3,3
9. $C_{19}H_{23}O_2N$ . .	5,075	0,194	4,7	4,4
10. $C_{21}H_{27}O_2N$ . .	4,611	0,178	4,3	4,4
11. $C_{23}H_{31}O_2N$ . .	5,165	0,175	4,0	3,9
12. $C_{23}H_{31}O_2N$ . .	5,655	0,204	4,0	4,2

6. p-Alkoxybenzal-p-alkylaniline, $RO.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.R$

In genau der gleichen Weise, wie oben bei den Azomethinphenoläthern beschrieben, wurde der p-n-Nonoxybenzaldehyd mit p-Toluidin, p-Äthylanilin und p-n-Propylanilin kondensiert. Ferner wurde noch das Kondensationsprodukt aus n-Octoxybenzaldehyd und p-Toluidin dargestellt. Man vergleiche hierzu die Arbeit: Über den Einfluß des Molekülbaues auf das Vorkommen von krystallinen Flüssigkeiten von C. Weygand und R. Gabler[1]).

Tabelle 6

$R.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.R'$	R =	R' =	Schmp.	Klpp. u. Uwpp.		
				Pl	Bz I	Bz II
1. n-Nonoxybenzal-toluidin . . .	C_9H_{19}–	$-CH_3$	73°	76°	74°	70°
2. n-Nonoxybenzal-äthylanilin .	C_9H_{19}–	$-C_2H_5$	65		77	74
3. n-Nonoxybenzal-n-propylanilin	C_9H_{19}–	$-C_3H_7$	51		84	79
4. n-Octoxybenzal-toluidin . . .	C_8H_{17}–	$-CH_3$	70	75	67	59

Substanz	Einwaage mg	N_2 ccm (korr.)	N_2 ber. (%)	N_2 gef. (%)
1. $C_{23}H_{31}ON$ . . .	5,350	0,194	4,2	4,2
2. $C_{24}H_{33}ON$ . . .	4,955	0,177	4,0	4,1
3. $C_{25}H_{35}ON$ . . .	4,880	0,159	3,8	3,8
4. $C_{22}H_{29}ON$ . . .	5,050	0,190	4,3	4,4

[1]) Naturwiss. 27, 28 (1931).

7. p-Alkoxybenzal-p-aminozimtsäure-äthylester, $RO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH:CH.COOC_2H_5$

Die Kondensation der höheren Alkoxybenzaldehyde mit p-Aminozimtsäureester erfolgt glatt durch Kochen von je $^1/_{100}$ Mol der Komponenten in je 15 ccm Äthanol. Beim Abkühlen erstarrt der Ansatz nach einer Reaktionsdauer von nur 10 Minuten zu einem hellgelben Krystallbrei. Beim Umkrystallisieren aus Äthanol erhält man die Substanzen in Gestalt hellgelber Nädelchen oder Blättchen in fast theoretischer Ausbeute. Aus den in der folgenden Tab. 7 angegebenen krystallin-flüssigen Fixpunkten ersieht man, daß die Bz-, Klär- und Umwandlungspunkte nicht alternieren.

Tabelle 7

p-Oxybenzalamino-zimtsäureester-	Schmp.	Kr.-fl. Klpp. u. Uwpp.	
		Bz I	Bz II
1. n-propyläther	64°	159°	131°
2. n-butyläther	66	162	134
3. n-amyläther	62	158	128
4. n-hexyläther	49	156	126
5. n-nonyläther	74	154	116

Substanz	Einwaage mg	N_2 ccm (korr.)	N_2 ber. (%)	N_2 gef. (%)
1. $C_{21}H_{23}O_3N$ . . .	5,112	0,193	4,2	4,3
2. $C_{22}H_{25}O_3N$ . . .	4,477	0,154	4,0	4,0
3. $C_{23}H_{27}O_3N$ . . .	3,608	0,124	3,8	3,9
4. $C_{24}H_{29}O_3N$ . . .	3,558	0,120	3,7	3,8
5. $C_{27}H_{35}O_3N$ . . .	5,345	0,188	3,3	3,2

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über die Chlorierung des Anisols

Von **C. Weygand**

Experimentell bearbeitet von **K. Vogel**[1])

(Eingegangen am 24. April 1940)

Bei der Einwirkung von Chlor auf Anisol wurden bisher, obwohl natürlich auch mit einem Angriff auf die Methylgruppe zu rechnen ist, nur kernsubstituierte Produkte gefaßt. So hat schon L. Hugounenq[2]) nach dem Anisylchlorid oder Chlormethyl-phenyläther, $C_6H_5.O.CH_2Cl$, gesucht, ohne es indessen aus den Produkten der Anisolchlorierung abtrennen zu können. Später haben Bentley, Haworth und Perkin[3]) vergeblich versucht, die Substanz aus Methylenchlorid zu gewinnen, und noch neuerdings ist W. R. Kirner[4]) mit anderen Methoden ebensowenig erfolgreich gewesen.

Daran, daß die fragliche Verbindung aus Anisol und Chlor unter geeigneten Bedingungen entsteht, war wie gesagt nicht zu zweifeln; man mußte aber darauf bedacht sein, solche Bedingungen zu ermitteln, unter denen daneben nur solche Begleiter auftreten, die sich durch Destillation abtrennen lassen, da wegen der zu erwartenden Empfindlichkeit andere Methoden der Aufarbeitung nicht in Frage kamen.

Die Anisolchlorierung wurde daher erneut untersucht.

1. Chlorierung des flüssigen Anisols

Leitet man im Licht trockenes Chlor in auf 150—160° erhitztes Anisol, so nehmen z. B. 53 g unter Volumvergrößerung

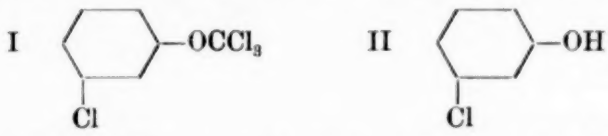
[1]) D 15, Leipzig 1939.

[2]) Ann. Chim. (6) **20**, 551 (1890).

[3]) J. chem. Soc. (London) **69**, 166 (1896).

[4]) J. Amer. chem. Soc. **48**, 2747 (1926).

um ein Drittel 63,5 g auf. Beim Fraktionieren erhält man Produkte mit wechselndem Chlorgehalt, wovon ein Teil leicht verseifbar ist. In der unter 6,5 mm von 118—122° siedenden Fraktion fanden sich z. B. 35,8% leicht verseifbares Chlor, wobei ein in Wasser unlöslicher Rückstand beobachtet wurde, der nach dem Schmelzpunkt (122°) aus m-Dichlorphenyl-kohlensäureester bestand. Diese Substanz kann wohl nur aus ω-Trichlor-m-chlor-anisol (I) und m-Chlorphenol (II) entstanden sein. Hieraus folgt, daß in flüssigem Anisol bei höheren Temperaturen 1. die



Methylgruppe mit Chlor reagiert, 2. außerdem der Kern chloriert wird und 3. die Ätherbindung aufgespalten wird.

Durch sorgfältiges Ausfraktionieren wurden Anteile erhalten, in denen etwa die Hälfte aus nur in der Seitenkette substituierten Produkten bestand, wie die Analysen zeigten.

Ein bis zu 190° erhitzter, im übrigen in gleicher Weise durchgeführter Ansatz ließ erkennen, daß die Anisylchloride so nicht zu isolieren sein würden, da die entstehenden Produkte offensichtlich viel zu zahlreiche Komponenten enthalten, als daß man sie durch Fraktionieren trennen könnte. Immerhin stieg in einer unter 1 mm von 89—91° siedenden Fraktion der Gehalt an verseifbarem Chlor auf 43,1%, also bereits über den für ω-Dichloranisol errechneten Wert von 40,1% hinaus.

Bessere Resultate konnten in der Dampfphase erwartet werden.

2. Chlorierung von Anisoldampf bei gewöhnlichem Druck

Da bei der Chlorierung gebildeter Chlorwasserstoff nach C. Graebe[1]) erst oberhalb von 130° auf Anisol spaltend einwirkt, war zu hoffen, daß dieser Umstand bei kurzer Verweilzeit im Reaktionsraum nicht allzusehr stören würde.

Die Umsetzung vollzog sich in einem 500 ccm fassenden, im Luftbad erhitzten Rundkolben mit darin angebrachtem Thermometer und bis dicht unter die Mitte reichendem Ein-

[1]) Liebigs Ann. Chem. 139, 150 (1866).

leitungsrohr für trockenes Chlor. Das Anisol tropfte aus einem Hahntrichter zu, die Dämpfe gelangten über einen absteigenden Kühler in die 500 ccm fassende Vorlage, durch die trockene Luft gesaugt wurde, um überschüssiges Chlor und Chlorwasserstoff möglichst zu entfernen. Das Aggregat war mit Normalschliffen ausgestattet und wurde mit einer 500-Watt Osramlampe angestrahlt.

Bei den Vorversuchen zeigte sich, daß man durch Abstimmen der Tropfgeschwindigkeit des Anisols und der Strömungsgeschwindigkeit des Chlors sorgfältig eine Temperatur von 220—225° einhalten muß. Schon wenig über 235° tritt unter Feuererscheinung Rußbildung ein. Zweckmäßig bringt man am Anfang eine Menge Anisol in den Kolben, läßt verdampfen und beginnt erst dann mit dem Chloreinleiten und dem Zutropfen weiteren Anisols.

Bei ungestörtem Verlauf erhält man aus 125 ccm Anisol in 60—90 Minuten etwa 150 ccm Reaktionsprodukt in der Vorlage.

Noch in geringer Menge gelöster Chlorwasserstoff und Chlor lassen sich durch mehrstündiges Abpumpen im Wasserstrahlvakuum weitgehend entfernen. Der Rückstand riecht im Unterschied zu dem in flüssiger Phase erhaltenen Produkt von vornherein stechend, erstickend und reizt die Schleimhäute heftig.

Beim Fraktionieren wurden außer unverändertem Anisol wieder Anteile von wechselndem Chlorgehalt erhalten. In einer Fraktion mit den Siedegrenzen 54,2—56,5° unter 0,6 mm wurden 18,3% verseifbares Chlor gefunden, der Gesamtchlorgehalt betrug im Mittel von zwei Bestimmungen 18,4%; Kernchlor war in dieser wie auch in anderen, entsprechend untersuchten, weiter unten behandelten Fraktionen also praktisch nicht mehr enthalten. Die Gewinnung der reinen Anisylchloride schien daher keine besonderen Schwierigkeiten zu bereiten.

Das war aber doch nicht so; schon beim Fraktionieren des Rohprodukts war aufgefallen, daß der Gehalt an verseifbarem Chlor mit steigender Siedetemperatur zwar zunächst anstieg, von maximal 19,6% aber wieder auf 13,9% zurückging, um erst dann wieder bis auf 29% anzuwachsen. Es mußte also, nach dem Ergebnis der Chlorbestimmungen, eine chlorfreie Beimengung vorhanden sein, die natürlich nicht das

viel tiefer siedende Anisol selbst sein konnte. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um das schon bekannte, bei 197—200° siedende Formaldehyd-methyl-phenylacetal[1]), das aus Anisylchlorid und Methanol leicht entstehen könnte, wenn das letztere bei der Chlorwasserstoffspaltung des Anisols auftritt, und das dann vom Anisylchlorid durch Destillieren kaum zu trennen ist.

Ausgehend von einer unter 0,6 mm von 47—53,3° siedenden Fraktion gelang es, dem errechneten Chlorgehalt für Anisylchlorid schon ziemlich nahe zu kommen. Das Material wurde auf 40° erwärmt und mit einer durch Äther–Kohlensäure gekühlten Vorlage verbunden, worin sich im Lauf von 7 Stunden reines Anisol kondensierte und erstarrte. Der Rückstand enthielt jetzt 22,94% verseifbares Chlor, also nur 1,9% weniger als reines Anisylchlorid. Der Siedepunkt wurde bei Atmosphärendruck zu 200,5° gefunden, was die Schwierigkeit der Trennung vom acetalartigen Begleiter erklärt.

Da aus denjenigen Fraktionen, die nahe am vermutlichen Siedepunkt des reinen Anisylchlorids übergehen, dieses also vermutlich gerade nicht zu erhalten sein würde, wurde eine etwas höher, unter 0,6 mm von 57—64° übergehende herangezogen, die nach der Analyse 27,99% verseifbares Chlor enthielt. Sie wurde mit der im Vakuum vom Anisol befreiten Menge vereinigt und erneut sorgfältig ausfraktioniert. Dabei blieben von insgesamt 60 ccm nun 45 ccm einer unter 3 mm von 62—64° siedenden Mittelfraktion übrig. Sie enthielt 23,97% verseifbares Chlor gegen 24,87% d. Th. für Anisylchlorid.

Die Substanz ist farblos, leicht beweglich, sie zersetzt sich an der Luft unter Chlorwasserstoffentwicklung und unter Bildung von rötlichen, festen Verharzungsprodukten. Im verschlossenen Gefäß hielt sie sich zunächst unverändert. Nach einigen Wochen zersetzte sie sich jedoch über Nacht explosionsartig, wobei die Flasche teilweise zertrümmert wurde, zu einem rotbraunen bakelitähnlichen Harz, was bei der eigentümlichen Struktur der Substanz im Grunde nicht verwunderlich ist.

Aus höher siedenden Anteilen konnte das ω-Dichloranisol angereichert werden; eine Fraktion mit den Siedegrenzen 68,6 bis

[1]) Breslauer u. Pictet, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3785 (1907).

76,0° unter 0,6 mm enthielt statt 40,1% d. Th. 37,5% verseifbares Chlor.

3. Chlorierung von Anisoldampf im Vakuum

Es lag nahe, die Chlorierung im Dampf bei so tiefen Temperaturen zu versuchen, daß eine Chlorwasserstoffspaltung des Anisols nicht eintreten konnte. So wurden in der beschriebenen Apparatur z. B. 100 ccm Anisol bei Wasserstrahlvakuum mit Chlor umgesetzt. Die Temperatur im Reaktionsraum lag bei 122°. Das Ergebnis war ungünstig, die an verseifbarem Chlor reichste Fraktion, 56—58° unter 0,6 mm, zeigte nur einen Gehalt von 8,69%, aber außerdem fast ebensoviel Kernchlor.

Die experimentellen Einzelheiten sind in der Dissertation[1]) angegeben.

Zur Bestimmung des verseifbaren Chlors wurden stets etwa 0,2 g genau abgewogen, mit 25 ccm 80%-igem Alkohol übergossen und sofort mit einer abgemessenen Menge überschüssiger n/10-Natronlauge versetzt. Das Gemisch blieb 20 Minuten verschlossen stehen, wurde dann 30 Sekunden lang zum Sieden erhitzt und sofort gegen Methylrot mit n/10-Salzsäure titriert.

Bei der Verseifung tritt der bekannte fruchtartige Geruch nach Formaldehyd-äthyl-phenylacetal auf.

---

[1]) Diss. Leipzig 1939.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany